

**PAT-NO:** JP407240306A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 07240306 A  
**TITLE:** MAGNETIC PARTICLES FOR MAGNETIC TONER AND THEIR MANUFACTURE  
**PUBN-DATE:** September 12, 1995

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
AOKI, ISATAKA	
MISAWA, HIROMITSU	
OKANO, YOJI	
YOSHIZAWA, MINORU	
UCHIDA, NAOKI	
FUJIOKA, KAZUO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TODA KOGYO CORP	N/A

**APPL-NO:** JP06052995

**APPL-DATE:** February 25, 1994

**INT-CL (IPC):** H01F001/00 , C01G049/08 , G03G009/083 , G03G009/087

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide magnetic particles for magnetic toner which have a high flow property and excellent electrification stability and initial dispersibility and do not absorb much oil and a method by which the magnetic particles can be manufactured in an industrial scale.

**CONSTITUTION:** Magnetic particles for magnetic toner are constituted in such a way that each spherical particle is composed of a spherical magnetite particle containing silicon element by 0.10-1.00wt.% and coated with coprecipitated silica and alumina. In addition, fine powder of the nonmagnetic oxide or nonmagnetic hydroxide of an element selected from among Fe, Ti, Zr, Si, and Al is firmly adhered to the coprecipitated silica and alumina and the magnetic particles have a mean diameter of 0.05-0.5 $\mu$ m.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240306

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/00				
C 0 1 G 49/08	A			
G 0 3 G 9/083				

H 0 1 F 1/00 Z

G 0 3 G 9/08 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-52995

(22) 出願日 平成6年(1994)2月25日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 青木 功荘

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 三澤 浩光

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 岡野 祥司

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー用磁性粒子粉末及びその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れており、しかも、優れた初期分散性を有する磁性トナー用磁性粒子粉末及び該磁性トナー用磁性粒子粉末を工業的に得られる製造法を提供する。

【構成】 球状粒子内部に0.10~1.00wt%の珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在しており、更に該共沈物上にFe, Ti, Zr, Si, Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の少なくとも1種が0.1~10重量%固着されている面積平均径が0.05~0.5 $\mu$ mの球状マグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性粒子粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 球状粒子内部に0.10～1.00wt %の珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在しており、更に該共沈物上にFe、Ti、Zr、Si、Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の少なくとも1種が0.1～10重量%固着されている面積平均径が0.05～0.5 $\mu$ mの球状マグネタイト粒子からなることを特徴とする磁性トナー用磁性粒子粉末。

【請求項2】 球状粒子内部に0.10～1.00wt %の珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在している面積平均径が0.05～0.5 $\mu$ mの球状マグネタイト粒子粉末100重量部に対して、Fe、Ti、Zr、Si、Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の少なくとも1種を0.1～25重量部存在させて、ホイール形混練機又はらいかい機を用いて圧縮、せん断及びへらなですることにより、前記シリカとアルミナの共沈物上に前記非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末を固着させることを特徴とする請求項1記載の球状マグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性粒子粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れており、しかも、優れた初期分散性を有する磁性トナー用磁性粒子粉末及びその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、静電潜像現像法の一つとして、キヤリアを使用せずに樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂一成分系磁性トナーによる現像法が広く知られ、汎用されている。

【0003】近時、画像濃度や階調性等複写機の高画質化や高速化に伴って、現像剤である磁性トナーの特性向上が強く要求されている。即ち、磁性トナーは、画像濃度に濃淡がなく濃度が均一に複写できる、所謂、現像の安定性、複写の繰り返しによって画像濃度が鮮明で均一に複写できる、所謂、耐久性並びに低温低湿下や高温高湿下においても画像濃度が鮮明に複写できる、所謂、環境安定性が優れているとともに流動性や帯電安定性が優れていることが強く要求されている。

【0004】磁性トナーの現像安定性、流動性については、特開昭53-94932号公報の「このような高抵抗磁性トナーは高抵抗であるが故に流動性が悪く、現像ムラを起し易い欠点を有していた。つまりPPC用の高抵抗磁性トナーは転写するのに必要な帯電を保持できる反面、トナーボトル中あるいは磁気ロール表面等、転写工程以外の帯電している必要のない工程に於いても摩擦

帯電もしくは製造工程におけるメカノエレクトレット等により若干の帯電をしていることによる帯電凝集を起し易く、これが為に流動性の低下を招いている。」「本発明の他の目的は流動性の改善されたPPC用高抵抗磁性トナーを提供することにより、現像ムラの無い、従って解像度、階調性の優れた良質の間接式複写を得んとするものである。」なる記載の通りである。

【0005】また、磁性トナーの環境安定性、流動性及び帯電安定性については、特開昭63-139367号公報の「この様な乾式現像剤を使用する方法において、良好な画質の可視画像を形成するためには、現像剤が高い流動性を有し、かつ均一な帯電性を有することが必要であり、そのために従来よりケイ酸微粉体をトナー粉末に添加混合することが行われている。然るにシリカ微粉体はそのままでは親水性であるためにこれが添加された現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて流動性が低下したり、甚だしい場合にはシリカの吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてしまう。……長時間の高温条件下放置において良好なコピー品質を保つ必要があり、この点でも従来の疎水化ケイ酸微粉体では性能的に不満足なものであった。」「本発明の目的は高温高湿や低温低湿などの環境変化に対しても安定であり、常に良好な特性を発揮することのできる静電荷像現像剤を提供することにある。」なる記載の通りである。

【0006】磁性トナーの諸特性と磁性トナー中に混合分散されている磁性粒子粉末の諸特性とは密接な関係があり、磁性トナーの現像安定性、耐久性及び環境安定性を改良するためには、特開昭55-65406号公報の「一般に、このような一成分方式における磁性トナー用の磁性粉には次のような諸特性が要求される。……V I I) 樹脂との混合性がよいこと。通常トナーの粒径は数10 $\mu$ m以下であり、トナー中の微視的混合度がトナーの特性にとって重要となる。……」なる記載の通り、樹脂との混合性が良好である磁性粒子粉末であることが要求され、このような磁性粒子粉末としては、周知の通り、吸油量ができるだけ小さいことが要求される。

【0007】磁性トナーの流動性は、磁性トナー表面に露出している磁性粒子の表面状態に大きく依存することから、磁性粒子粉末自身の流動性が優れていることが強く要求されている。

【0008】磁性トナーの帯電安定性は、同様に磁性トナー表面に露出している磁性粒子の帯電性のバラツキの程度に大きく依存することから、磁性粒子粉末自身の帯電量のバラツキができるだけ小さいことが強く要求される。

【0009】更に、磁性トナーの流動性や帯電安定性は、上述した通り、磁性粒子自身の表面状態や帯電安定性に大きく依存しているから、磁性トナーの製造工程において磁性粒子の表面状態や帯電安定性を改良された状態に維持することが必要であり、その為には、磁性粒

子粉末と樹脂との混練にあたって、初期分散が優れていることが強く要求されている。

【0010】従来、磁性トナーの諸特性を改良する為に樹脂中に含有される磁性粒子の諸特性を改良することが種々試みられており、①第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液とを反応して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う、所謂、湿式法により各種形状のマグネタイト粒子を生成させる反応において、マグネタイト粒子の生成反応中に水可溶性珪酸塩を添加する方法（特公平3-9045号公報、特開平3-131863号公報、特開平5-72801号公報）、②球状マグネタイト粒子の粒子内部に珪素成分を含有させ、且つ表面に珪素成分を露出させる方法（特開平5-213620号公報）、③湿式法により生成した各種形状のマグネタイト粒子の粒子表面にAlの水酸化物又は酸化物若しくは当該両化合物を付着、被覆する方法（特開昭54-139544号公報、特開昭61-53660号公報、特開平2-73367号公報、特開平4-162651号公報）、④磁性粒子の粒子表面にジルコニア微粒子を存在させ、更に、その表面にAlまたはSi若しくはAlおよびSiのいずれかを含む酸化物層を存在させる方法（特開平1-298030）、⑤湿式法により生成した各種形状のマグネタイト粒子粉末をホイール形混練機等を用いて圧縮処理する方法（特開平3-131863号公報、特開平3-131865号公報）が知られている。

【0011】更に、磁性トナー自体の諸特性を改良するものとしては、⑥疎水化処理したマグネタイトと針状の非磁性金属酸化物あるいは含水酸化鉄粒子との混合物を樹脂中に分散させる方法（特開平2-97968）、⑦マグネタイト粒子と $\alpha$ -ヘマタイトおよび $\gamma$ -ヘマタイトとの混合物を樹脂中に分散させる方法（特開昭63-178256）等が知られている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れており、しかも、優れた初期分散性を有する磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような磁性粒子粉末は、未だ得られていない。

【0013】即ち、前出公知の①及び③の方法により得られる磁性粒子粉末は、樹脂との混合分散性が未だ十分ではなく、しかも、流動性や帯電安定性を改良するものではない。

【0014】前出公知の②の方法により得られる磁性粒子は、流動性を改良するものではあるが、吸油量が22cc/100g以上と大きく樹脂との混合分散性が悪いものである。

【0015】前出公知の④の方法は、初期分散性を十分改良するものではない。

【0016】前出公知の⑤の方法は、混合分散性を向上

させるものではあるが、流動性や帯電安定性を改良するものではない。

【0017】前出公知の⑥の方法は、疎水化したマグネタイトを用いた場合のトナーの帯電量を安定させるためのものであり、流動性を改良するものではなく、非磁性粉は単に樹脂中に混合されているにすぎない。

【0018】前出公知の⑦の方法では流動性は改良されない。

【0019】そこで、本発明は、より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れており、しかも、優れた初期分散性を有する磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0020】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明により達成できる。

【0021】即ち、本発明は、球状粒子内部に0.10～1.00wt%の珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在しており、更に該共沈物上にFe, Ti, Zr, Si, Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の少なくとも1種が0.1～10重量%固着されている面積平均径が0.05～0.5 $\mu$ mの球状マグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性粒子粉末、及び、球状粒子内部に0.10～1.00wt%の珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在している面積平均径が0.05～0.5 $\mu$ mの球状マグネタイト粒子粉末100重量部に対して、Fe, Ti, Zr, Si, Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の少なくとも1種を0.1～25重量部存在させて、ホイール形混練機又はらいかい機を用いて圧縮、せん断及びへらなですることにより、前記シリカとアルミナの共沈物上に前記非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末を固着させることをからなる磁性トナー用磁性粒子粉末の製造法である。

【0022】次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。先ず、本発明に係る磁性粒子粉末について述べる。

【0023】本発明に係る磁性粒子のサイズは、面積平均径が0.05～0.5 $\mu$ mである。0.05 $\mu$ m未満の場合には、マグネタイト粒子の樹脂への混合分散が困難となり、0.5 $\mu$ mを越える場合には、樹脂への混合分散は容易になるが、磁性トナー表面からマグネタイト粒子が離脱しやすくなる。より好ましくは0.07～0.4 $\mu$ mである。

【0024】本発明に係る磁性粒子の粒子内部に含有される珪素元素はSi換算で0.10～1.00wt%である。0.10wt%未満の場合には、シリカとアルミナの共沈物の球状マグネタイト粒子表面への付着力が低減する。1.00wt%を超える場合には、球状マグ

ネタイト粒子粉末の磁氣的安定性が低下し、保磁力や残留磁化値のバラツキが生じやすい。より好ましくは0.20~0.90wt%である。

【0025】本発明に係る磁性粒子の粒子表面に存在しているシリカとアルミナの共沈物は、最終生成物に対し、Si換算で0.01~0.5wt%、Al換算で0.01~2.0wt%、Si及びAlの総和で0.02~2.5wt%の範囲が好ましい。Si換算で0.01wt%未満の場合には、流動性をより改善することが困難であるとともに帯電安定性が悪くなる。0.5wt%を超える場合にも流動性をより改善することができるが、帯電安定性や環境安定性が低下する。Al換算で0.01wt%未満の場合には、帯電安定性を向上させることができず、2.0wt%を超える場合には、環境安定性が低下する。より好ましくはSi換算で0.01~0.3wt%、Al換算で0.02~1.5wt%、Si及びAlの総和で0.03~1.8wt%である。

【0026】シリカとアルミナの共沈物中のシリカとアルミナの割合は、流動性、吸油量及び帯電安定性を考慮すれば、SiとAlのモル比で10:1~1:100の範囲が好ましい。より好ましくは2:1~1:70である。

【0027】本発明に係る磁性粒子表面のシリカとアルミナの共沈物上に固着されているFe, Ti, Zr, Si, Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末（以下、特定元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末という。）としては、粒状・針状・紡錘状・板状等のヘマタイト( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)微粒子、粒状や柱状のTiO<sub>2</sub>微粒子、粒状のZrO<sub>2</sub>微粒子、粒状のSiO<sub>2</sub>微粒子、粒状や針状のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子等の非磁性酸化物微粒子や、粒状、針状、紡錘状、板状等各種形状のゲータイト、レビッドクロサイト、アカゲナイト等の含水酸化第二鉄微粒子、AlOOH等の含水アルミウム酸化物微粒子、TiOOH<sub>2</sub>等の含水チタン酸化物微粒子等の非磁性含水酸化物微粒子がある。

【0028】非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子のサイズは、0.01~0.1 $\mu$ mである。0.01 $\mu$ m未満の場合、0.1 $\mu$ mを超える場合のいずれの場合にも初期分散が悪くなりやすい。初期分散を考慮すれば0.02~0.06 $\mu$ mが好ましい。

【0029】本発明に係る磁性粒子表面のシリカとアルミナの共沈物上に固着されている特定元素の非磁性酸化物微粒子又は含水酸化物微粒子のサイズは、球状マグネタイト粒子の粒子径を(a)とし、非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の粒状の場合の粒子径を(b)、針状(柱状)、紡錘状、板状等の場合の長軸径又は板面径を(c)、短軸径又は厚みを(d)とした場合、

$$1/100 \leq (b)/(a) \leq 1/3$$

$$\begin{aligned} 1/100 &\leq (c)/(a) \leq 1 \\ 1/100 &\leq (d)/(a) \leq 1/3 \\ 1/100 &\leq (d)/(c) < 1 \end{aligned}$$

の関係を満足するものが好ましい。

【0030】より好ましくは、

$$\begin{aligned} 1/50 &\leq (b)/(a) \leq 1/5 \\ 1/50 &\leq (c)/(a) \leq 1/2 \\ 1/50 &\leq (d)/(a) \leq 1/5 \\ 1/10 &\leq (d)/(c) < 1 \end{aligned}$$

の範囲である。

【0031】(b)/(a) < 1/100の場合は、マグネタイト粒子の分散性を改良することが難しく、1/3 < (b)/(a)の場合は、非磁性酸化物微粒子粉末あるいは非磁性含水酸化物微粒子粉末をマグネタイト粒子粉末に固着させることが困難となる。

【0032】(c)/(a) < 1/100の場合は、マグネタイト粒子の分散性を改良することが難しく、1 < (c)/(a)の場合は、非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末をマグネタイト粒子粉末に固着させることが困難となる。

【0033】(d)/(a) < 1/100の場合は、マグネタイト粒子の分散性を改良することが難しく、1/3 < (b)/(a)の場合は、非磁性酸化物微粒子粉末あるいは非磁性含水酸化物微粒子粉末をマグネタイト粒子粉末に固着させることが困難となる。

【0034】(d)/(c) < 1/100の場合は、非磁性酸化物あるいは非磁性含水酸化物微粒子粉末が固着処理中に折れやすく、微粉となり分散性を阻害する原因となるので好ましくない。

【0035】本発明に係る磁性粒子表面のシリカとアルミナの共沈物上に固着されている特定元素の非磁性酸化物微粒子粉末又は非磁性含水酸化物微粒子粉末の量は粒子あたり、0.1~10重量%である。0.1wt%未満の場合、10wt%を超える場合のいずれの場合も初期分散が悪くなる。更に、10wt%を超える場合には磁化値が低下し、画像性が悪くなる。初期分散を考慮すれば、好ましくは0.5~10wt%である。

【0036】次に、本発明に係る磁性粒子粉末の製造法について述べる。

【0037】本発明における球状マグネタイト粒子粉末は、粒子内部に珪素元素を含有している一般式FeO<sub>x</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（但し、0 < x ≤ 1）で示される黒色を呈する粒子であり、珪素元素以外に磁性トナー用磁性粒子粉末として諸特性向上の為に通常添加されているAl, Zn, Mn, Mg等を0.01~1.0wt%程度含有していても良い。

【0038】ここで、球状粒子とは、透過型電子顕微鏡写真に示されているマグネタイト粒子の最大径及び最小径のそれぞれを200個以上の粒子について実測した値から、平均最小径及び平均最大径をそれぞれ算出し、次

いで、平均最小径を平均最大径で除した時の値が0.75以上の粒子である。

【0039】本発明における球状粒子内部に珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在している球状マグネタイト粒子は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し0.90～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液のいずれかにあらかじめ水可溶性珪酸塩を $Fe$ に対して $Si$ 換算で0.4～4.0mol%添加し、85～100℃の温度範囲で加熱しながら酸素含有ガスを通気して酸化反応をすることにより、前記水酸化第一鉄コロイドから珪素元素を含有するマグネタイト粒子を生成させた後、酸化反応終了後の懸濁液中に残存する $Fe^{2+}$ に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加して、85～100℃の温度範囲で加熱しながら引き続き酸化反応をして珪素元素を含有する球状を呈したマグネタイト粒子を生成させ、次いで、該珪素元素を含有する球状を呈したマグネタイト粒子が生成している残存 $Si$ を含むアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対して $Al$ 換算で0.01～2.0wt%になるように添加した後、 $pH$ を5～9の範囲に調整して前記残存 $Si$ と添加した前記 $Al$ とを珪素元素を含有する前記球状マグネタイト粒子表面にシリカとアルミナの共沈物として析出沈着させ、次いで、浮別、水洗、乾燥することにより得ることができる。

【0040】本発明における第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。

【0041】本発明における水酸化アルカリ水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物等の各水溶液を使用することができる。

【0042】本発明において水酸化第一鉄コロイドを沈澱させる時に使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し0.90～0.99当量である。0.90当量未満の場合には、球状マグネタイト粒子以外の針状含水酸化鉄粒子が副生しやすくなり、0.99当量を越える場合には、球状を呈したマグネタイト粒子を生成することが困難である。

【0043】本発明における酸化反応温度は、85～100℃である。85℃未満である場合には、球状マグネタイト粒子以外の針状含水酸化鉄粒子が副生しやすくなり、100℃を越える場合も球状マグネタイト粒子は生成するが工業的ではない。

【0044】酸化手段は酸素含有ガス（例えば、空気）

を液中に通気することにより行う。

【0045】本発明において使用される水可溶性珪酸塩としては、ナトリウム、カリウムの珪酸塩等を使用することができる。

【0046】水可溶性珪酸塩の添加量は、 $Fe$ に対し $Si$ 換算で0.4～4.0mol%である。0.4mol%未満の場合には、珪素元素を含有する球状マグネタイト粒子粉末を生成させた後のアルカリ性懸濁液中に残存する $Si$ 量が十分ではないため、表面にシリカとアルミナの共沈物を析出させることが困難であり、4.0mol%を越える場合には、得られた球状マグネタイト粒子粉末の環境安定性が悪くなる。

【0047】本発明におけるアルカリ性懸濁液中に残存する $Si$ 量は少なくとも最終生成物に対して $Si$ 換算で0.01wt%以上である。

【0048】本発明における水可溶性珪酸塩は、球状マグネタイト粒子の粒子内部に珪素元素を含有させる必要があるとともに、生成粒子の形状、即ち、粒子の球形性の向上に関与するものであり、したがって、水可溶性珪酸塩の添加時期は、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応溶液中に酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成する前であることが必要であり、水酸化アルカリ水溶液又は水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応溶液のいずれかに添加することができる。

【0049】第一鉄塩水溶液中に水可溶性珪酸塩を添加する場合には、水可溶性珪酸塩を添加すると同時に $SiO_2$ として析出する為、球状マグネタイト粒子の粒子内部に均一に含有させることが困難となり本発明の目的を達成することができない。

【0050】本発明において残存 $Fe^{2+}$ に対して使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、残存 $Fe^{2+}$ に対して1.00当量以上である。1.00当量未満では $Fe^{2+}$ が全量沈澱しない。1.00当量以上の工業性を勘案した量が好ましい量である。

【0051】本発明における水可溶性アルミニウム塩を添加する時のアルカリ性懸濁液の温度は、50～100℃である。50℃未満の場合には、マグネタイト粒子粉末の懸濁液中における分散が悪くなって、シリカとアルミナの共沈物が均一に析出しにくい。100℃を越える場合には、球状マグネタイト粒子粉末の分散を保つことは可能であるが、工業的ではない。

【0052】酸化手段は、酸素含有ガス（例えば、空気）を液中に通気することにより行う。

【0053】本発明において使用される水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等がある。

【0054】水可溶性アルミニウム塩の添加量は、生成粒子に対して $Al$ 換算で0.01～2.0wt%である。0.01wt%未満の場合には、帯電安定性を向上させるだけの $Al$ を沈着させることはできず、2.0w

t%を越える場合には、多量のAlが付着して、マグネタイト粒子粉末の環境安定性が低下する。環境安定性を考慮すれば1.5wt%以下であることが好ましい。

【0055】本発明における水可溶性アルミニウム塩の添加後のアルカリ性懸濁液のpHは、5～9の範囲に調整する。pH値が5未満の場合及びpH値が9を越える場合には、シリカとアルミナの共沈物がマグネタイト粒子表面に付着しにくい。

【0056】本発明における特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子の存在は、球状マグネタイト粒子の粒子表面にシリカとアルミナの共沈物を析出沈着させた後の懸濁液中に添加混合した後、汙別、水洗、乾燥することにより、又は、汉別、水洗、乾燥して得られた球状粒子内部に珪素元素を含有し、且つ、球状粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在している球状マグネタイト粒子粉末に添加して乾式混合することにより行うことができる。

【0057】特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子の添加量は、被処理粒子100重量部に対して0.1～12重量部である。0.1重量部未満では、得られた粒子粉末の流動性向上が認められず、12重量部以上では、磁化が低下し画像性が低下するので好ましくない。

【0058】本発明におけるシリカとアルミナの共沈物上への特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子の固着処理は、球状粒子内部に珪素を含有し、且つ、粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在している球状マグネタイト粒子粉末と特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子とをホイール形混練機又はらいかい機を用いて圧縮、せん断及びへら

【0059】ホイール型混練機としては、シンパソンミックスマラー、マルチミル、逆流混練機、アイリッシュミル等が適用できるが、ウェットバンミル、メランジャ、ワールミックス及び速練機は、いずれも圧縮およびへらなで作用のみでせん断作用を有していないので適用できない。

【0060】ホイール型混練機で処理する場合の線荷重は、10～200kg/cmの範囲が好ましい。線荷重が10kg/cm未満の場合には、非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子を磁性粒子へ固着させることが困難となり、200kg/cmを越える場合には、粒子が破壊されるので好ましくない。より好ましくは20～150kg/cmの範囲である。

【0061】ホイール型混練機で処理する場合の時間は、10～120分の範囲が好ましい。10分未満の場合には、非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子を磁性粒子へ固着させることが困難となり、120分を越えても固着処理は可能であるが工業的ではない。より好ましくは20～90分の範囲である。

【0062】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、珪素元素を含有する球状マグネタイト粒子が生成している残存Siを含むアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を添加した後、pHを5～9の範囲に調整した場合には、球状マグネタイト粒子内部に珪素元素をSi換算で0.10～1.00wt%含有しており、且つ、マグネタイト粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が付着している面積平均径が0.05～0.5μmの球状マグネタイト粒子を得ることができ、この球状マグネタイト粒子粉末は、より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れているという事実であり、更に、前記シリカとアルミナの共沈物上に特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子を固着させた場合には、より流動性が高いと共に吸油量が小さく、帯電安定性に優れているという前記諸特性を維持しながら、更に、優れた初期分散性をも有するという事実である。

【0063】これらの事実について本発明者は、次のように考えている。

【0064】本発明に係る球状マグネタイト粒子粉末は、後出の実施例及び比較例に示す通り、吸油量が小さいことから、マグネタイト粒子粉末の凝集が小さく、その為少ないアマニ油量で十分にマグネタイト粒子の粒子表面をぬらすことができ、分散性に優れているものと認められる。

【0065】本発明に係るマグネタイト粒子粉末の凝集が小さい理由について、本発明者は、シリカとアルミナの共沈物が溶液中で生成されるため、微細且つ均質な析出物となると共に、該共沈物は球状マグネタイト粒子の粒子内部に珪素元素が含有されていることにより、マグネタイト粒子となじみやすく、しかも、珪素元素よりもFeとよりなじみやすいアルミニウム元素を含有していることによってマグネタイト粒子表面により沈着、付着しやすいものであり、その結果、微細且つ均質なシリカとアルミナの共沈物が溶液中で独立して存在している個々のマグネタイト粒子表面に多数の析出物となって均一に分布して存在することとなるため、汉別、水洗、乾燥後も凝集塊となることが少ないものと考えている。

【0066】本発明に係る球状マグネタイト粒子が、より流動性が優れている理由について、本発明者は、上述した通り、マグネタイト粒子表面に微細且つ均質なシリカとアルミナの共沈物が多数均一に分布して存在していることにより、表面の凹凸度が十分増加して、マグネタイト粒子相互間の距離が懸隔して粒子相互の磁気的な凝集が弱められることによるものと考えている。

【0067】本発明に係る球状マグネタイト粒子の帯電安定性が優れている理由について、本発明者は、上述した通り、マグネタイト粒子の粒子表面に微細且つ均質なシリカとアルミナの共沈物が多数均一に分布していることにより珪素元素の有する負電荷と珪素元素の間に均

一に介在しているアルミニウム元素の正電荷とが互いに打ち消しあって電荷を平均化することによるものと考えている。

【0068】本発明に係る球状マグネタイト粒子が上記諸特性を維持しながら初期分散が優れている理由について、走査型電子顕微鏡観察の結果、特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子がシリカとアルミナの共沈物により形成されている凹凸部の凸部の高さよりも粒子の最小径が大きい粒子であって、共沈物となりやすい粒子であると共に、被処理粒子である球状マグネタイト粒子の粒子表面を被覆する量よりも少ない量が固着処理されることにより、特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子1個1個が適当な間隔をおきながら、共沈物により形成されている凹凸部分の凸部分を押し潰して微粒子の厚み方向の下部が埋まった状態で強固に固着されており、その結果、球状マグネタイト粒子表面上の共沈物による凹凸が保持されている部分は、流動性、吸油量、帯電安定性等を改良する作用効果を発揮し、一方、非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子が固着されている部分は、共沈物の凹凸部の凸部よりも高さが高くなっているため、球状マグネタイト粒子相互の距離をより懸隔させることができると共に、磁気凝集がさらに弱まり、ファンデル・ワールス力が低下することによるものと考えている。

【0069】球状粒子表面に特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子を固着することなくシリカとアルミナの共沈物のみが固着処理されている球状マグネタイト粉末は、圧縮度が40%以下、吸油量が18ml/100gであって、帯電安定性が0.8μc/g以下であり、初期分散が1.4未満であるのに対し、シリカとアルミナとの共沈物上に特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子を固着した本発明に係る球状マグネタイト粒子粉末は、圧縮度が40%以下、吸油量が18ml/100gであって、帯電安定性が0.8μc/g以下であり、初期分散が1.4以上である。

【0070】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を説明する。

【0071】尚、以下の実施例及び比較例におけるマグネタイト粒子の形状は、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により観察したものである。

【0072】マグネタイト粒子の粒子径は、投影径の中のMartin径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を用い面積平均径で表した。

【0073】マグネタイト粒子の粒子表面に存在又は固着しているSi量は、下記①～⑤の手順に従って、全Si量と粒子内部に含有されるSi量のそれぞれを蛍光X線分析装置3063M型（理学電機工業製）を用いてJIS-K-0119の「けい光X線分析通則」に従って

蛍光X線分析を行うことにより測定し、全Si量から粒子内部に含有されるSi量を減ずることにより求めた。

【0074】マグネタイト粒子の粒子表面に存在しているAl量も上記Si量と同様にして求めた。

【0075】①まず、生成して得られたマグネタイト粒子粉末の全Si量（又はAl量）を、蛍光X線分析装置により定量する。

②マグネタイト粒子粉末15gに1-NのNaOH水溶液300mlを加え、10分間超音波分散させる。

③分散液を50℃で30分間、更に攪拌する。

④この攪拌液を回転数10000rpmで10分間遠心分離機にかけた後、上澄み液を分離する。

⑤上澄み液分離後の残存固形分に1-NのNaOH水溶液を加え、5分間超音波分散させ、次いで、遠心分離機に10分間かけた後上澄み液を分離する。

⑥上澄み液分離後の残存固形物にイオン交換水を加え、5分間超音波分散させた後、遠心分離機にかける。

⑦上澄み液を切り、固形分を乾燥させる。

⑧蛍光X線分析装置により、上記⑦で得られた乾燥物のSi量（又はAl量）を定量し、マグネタイト粒子の粒子内部に含有されるSi量（又はAl量）とする。

【0076】マグネタイト粒子の全Fe、Ti、Zr量も前記Si量と同様にして、蛍光X線分析装置3063M型（理学電機工業製）を用いてJIS-K-0119の「けい光X線分析通則」に従って蛍光X線分析を行うことにより測定した。

【0077】マグネタイト粒子の粒子表面に固着しているFe量は、下記①～⑦の手順に従って、全Fe量と粒子内部に含有されているFe量のそれぞれを測定し、全Fe量から粒子内部に含有されているFe量を減ずることにより求めた。

【0078】マグネタイト粒子表面に固着しているTi量及びZr量も上記Fe量と同様にして求めた。

【0079】①まず、生成して得られるマグネタイト粒子粉末の全Fe量（Ti量又はZr量）を、蛍光X線分析装置により定量する。この値をIbとする。

②サンプル50gをイオン交換水中1lに懸濁させ、超音波洗浄器にて60分処理する。

③磁石を用いてスピネル型酸化鉄粒子と非磁性酸化鉄微粒子又は含水酸化鉄微粒子粉末を磁気分離する。

④上澄み液を捨てた後、新たにイオン交換水1lを加え、超音波洗浄器にて60分処理する。

⑤この走査を3回繰り返した後、上澄み液を捨て、残差を乾燥させた粉体を取り出す。この時のサンプルの重量を秤り、この値をX(g)とする。

⑥超音波洗浄後のサンプルの全Fe量（Ti量又はZr量）を、蛍光X線分析装置により定量する。この値をIaとする。

⑦表面における非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化

13

物微粒子の量は、 $I_s = I_b - I_a \times (X/50)$  として求めた。

【0080】マグネタイト粒子粉末の帯電安定性は、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置を用いて、日本鉄粉社製TEFV-200/300の鉄粉キヤリアと30分間摩擦帯電させて帯電量を測定する操作を5回繰り返し、この5回の測定値の最大値と最小値の差を $\Delta Q$ として示した。この $\Delta Q$ が小さい程帯電安定性が良いものである。

【0081】マグネタイト粒子粉末の流動性は、周知の通り、流動性と圧縮度が密接な関係があることから、タップ密度( $\rho_t$ )とカサ密度( $\rho_a$ )とをそれぞれ測定し、これらの値を下記式に挿入して算出した値で示した。

$$\text{圧縮度} = [(\rho_t - \rho_a) / (\rho_t)] \times 100$$

尚、圧縮度が小さくなる程流動性がより優れたものとなる。

【0082】尚、カサ密度はJIS-K-5101の顔料試験法により測定し、タップ密度は、カサ密度測定後のマグネタイト粒子粉末10gを20ccのメスシリンダー中にロートを用いて静かに充填させ、次いで、25mmの高さから自然落下させる操作を600回繰り返した後、充填しているマグネタイト粒子粉末の量(cc)をメスシリンダーの目盛りから読取り、この値を下記式に挿入して算出した値で示した。

$$\text{タップ密度 (g/cc)} = 10 \text{ (g)} / \text{容量 (cc)}$$

【0083】マグネタイト粒子粉末の吸油量は、JIS-K-5101の顔料試験法により測定した。

【0084】マグネタイト粒子粉末の初期分散性とは、試料0.5gにひまし油0.5mlを加え、フーバーマラーにて1回転混練させる。この時の粒の大きさをグラインドゲージで測定する。この時の値を $\phi_1$ とする。次に、試料0.5gに、ひまし油0.5mlを加え、フーバーマラーにて5回転混練する操作を2回繰り返した後、グラインドゲージにて粒の大きさを測定する。この時の値を $\phi_{10}$ とする $\phi_1 / \phi_{10}$ を初期分散性と定義する。

【0085】吸湿性は、日本ベル(株)製BERSOR P18を用いて、マグネタイト粒子粉末を120℃にて2時間脱気処理し、25℃の吸着温度にて水蒸気吸着等温線を測定し、相対圧0.6の時の値を示す。この値が大きい程吸湿性が高く、環境安定性が悪くなる。

【0086】マグネタイト粒子の粒子表面に固着している特定元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子の付着強度は、下記の方法により算出した値で示した。

【0087】マグネタイト粒子粉末50gをビーカーに入れ、1lのイオン交換水に懸濁させ、超音波洗浄器中で1分間処理した後、マグネタイト粒子粉末を沈降させ、次いで、上澄み液を除き、マグネタイト粒子粉末を

14

浮別して固形分を得る。固形分をイオン交換水で洗浄後、乾燥する。乾燥後の重量をY(g)とする。超音波洗浄前のFe量、Ti量、Zr量、Si量又はAl量を $I_{BS}$ と洗浄後のFe量、Ti量、Zr量、Si量又はAl量を $I_{AS}$ を蛍光X線分析装置で測定して得られた値をそれぞれ下記式に挿入して算出した。

$$I_R = I_S - \{I_{BS} - I_{AS} \times (Y/10)\}$$

$$\text{付着強度} = (I_R / I_S) \times 100$$

【0088】<マグネタイト粒子粉末の製造>

10 実施例1~8、比較例1~5

【0089】実施例1

珪酸ソーダ(3号)(SiO<sub>2</sub> 29wt%) 2770gを含む1.83mol/lのNaOH水溶液31.21に、1.6Nの硫酸第一鉄水溶液18.8lを添加してFe(OH)<sub>2</sub>を含む硫酸第一鉄水溶液を得た。この時の鉄に対するアルカリの添加量2OH/Feは0.95であり、Fe(OH)<sub>2</sub>の濃度は0.6mol/lであった。Fe(OH)<sub>2</sub>を含む硫酸第一鉄水溶液に90℃の温度で毎分100lの空気を120分間通気してマグネタイト粒子を含む水溶液の生成反応を行った。

20

【0090】引き続き、6NのNaOH水溶液1.58l(Fe<sup>2+</sup>に対して1.10当量に該当する。)、pH11.9、温度90℃において毎分100lの空気を60分間通気してマグネタイト粒子の生成反応を行った。マグネタイト粒子を含むアルカリ性懸濁液の一部を採取し、プラズマ発光分析装置を用いてSiが存在していることを確認した。

【0091】このマグネタイト粒子を含むアルカリ性懸濁液中に硫酸アルミニウム10%水溶液1.56l(マグネタイトに対して0.1wt%に該当する。)を加え30分間攪拌した後、3Nの希硫酸を添加してpH7に調整した。得られた黒色沈澱物を常法により、浮過、水洗、乾燥して黒色粒子粉末を得た。

【0092】この黒色粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、球状を呈していた。得られた黒色粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0093】尚、本発明に係るマグネタイト粒子粉末は、水可溶性珪酸塩とアルミニウム化合物とを溶液中に同時に存在させていることと、シリカ微粒子とアルミナ微粒子が混合物の形態で粒子表面に付着している後出比較例5で得られたマグネタイト粒子粉末に比べ、帯電安定性が極めて優れており、シリカとアルミナとがより均一に分布して電荷が平均化されていることから、シリカとアルミナの共沈物が付着しているものと認められる。

【0094】実施例2~8、比較例1~5

Fe(OH)<sub>2</sub>の濃度、珪酸塩の種類及び添加量、アルカリの添加当量比、反応温度並びにAl化合物の種類及び添加量を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてマグネタイト粒子粉末を得た。

50

【0095】この時の主要製造条件を表1に、マグネタ

イト粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0096】尚、実施例2～8、比較例1～5で得られたマグネタイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、いずれも球状を呈していた。

【0097】表2に示す通り、比較例1で得られるマグネタイト粒子粉末は粒子表面に珪素のみが析出して付着しているものであり、流動性が不十分であるとともに吸油量が大きく、しかも、帯電安定性が劣っているものであった。

【0098】比較例2で得られるマグネタイト粒子粉末は、粒子表面のシリカとアルミナの共沈物中のAl量が10多いため、吸湿性が2.0%と高く環境安定性が悪いものであった。

【0099】比較例3で得られるマグネタイト粒子粉末は、粒子表面にアルミニウムのみが析出して付着しているものであり、流動性が悪いものであった。

【0100】比較例4で得られるマグネタイト粒子粉末は、粒子表面のシリカとアルミナの共沈物中のSi量が\*

\*多いため、吸湿性が2.3%と高く環境安定性の悪いものであった。

【0101】比較例5

実施例5と同様にして得られたシリカ含有球状マグネタイトが生成されているアルカリ性懸濁液中に3-Nの硫酸を添加してpHを7に調整して、溶液中に存在するシリカの全量をマグネタイト粒子の粒子表面に付着させた。次いで、このアルカリ性懸濁液中に実施例3と同量の硫酸アルミニウム溶液をpHを7に維持しながら添加し、粒子表面にシリカ微粒子とアルミナ微粒子とが混合状態で付着しているマグネタイトを生成させた。

【0102】このマグネタイト粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0103】表2に示す通り、本発明に係るマグネタイト粒子粉末に比べ、流動性が悪く、しかも、帯電安定性が劣っている。

【0104】

【表1】

実施例 及び 比較例	球状を呈したマグネタイト粒子粉末の製造					シリカとアルミナ共沈物工程	
	Fe(III) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の濃度 (mol/l)	珪酸塩		当量比	反応温度 (℃)	Al化合物	
		種類	添加量 Si/Fe (mol)			種類	添加量 (Al/マグネタイト) (wt%)
実施例1	0.6	ケイ酸ナトリウム	0.9	0.95	90	硫酸アルミニウム	0.10
" 2	0.6	"	0.9	0.95	90	"	0.40
" 3	0.5	ケイ酸ナトリウム	0.6	0.93	85	"	1.20
" 4	0.5	"	0.6	0.93	85	"	0.50
" 5	0.8	ケイ酸ナトリウム	1.5	0.98	95	"	0.30
" 6	0.8	"	1.5	0.98	95	"	0.80
" 7	1.0	"	3.0	0.91	95	アルミニウム	0.70
" 8	1.0	"	3.0	0.91	95	"	0.10
比較例1	1.0	ケイ酸ナトリウム	2.3	0.95	90	アルミニウム	0
" 2	1.0	"	0.9	0.90	95	"	3.00
" 3	0.7	"	0.2	0.95	90	"	0.40
" 4	0.8	"	4.2	0.96	95	"	0.50
" 5	0.8	"	1.5	0.98	95	"	0.30

【0105】

※ ※【表2】

実施例 及び 比較例	球状を呈したマグネタイト粒子末の特性										
	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	内部の Si量 (wt%)	SiとAlの 割合		吸油量 (cc/100g)	かさ密度 $\rho_s$ (g/cc)	充填密度 $\rho_t$ (g/cc)	圧縮度 (%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期 分散性
			Si量 (wt%)	Al量 (wt%)							
実施例1	0.20	0.31	0.01	0.10	19	0.63	1.40	55	-16.1	0.6	1.24
" 2	0.20	0.31	0.01	0.38	19	0.63	1.40	55	-14.1	0.8	1.20
" 3	0.09	0.20	0.02	1.17	18	0.65	1.32	51	-15.2	0.4	1.16
" 4	0.09	0.20	0.02	0.48	18	0.65	1.32	51	-17.2	0.6	1.18
" 5	0.37	0.44	0.09	0.30	17	0.58	1.30	55	-20.0	0.7	1.28
" 6	0.37	0.44	0.09	0.77	17	0.58	1.30	55	-14.0	0.9	1.29
" 7	0.25	0.84	0.24	0.69	19	0.55	1.23	55	-22.4	0.8	1.25
" 8	0.25	0.84	0.24	0.10	19	0.55	1.23	55	-25.9	0.5	1.24
比較例1	0.21	0.59	0.25	0	23	0.51	1.20	58	-19.0	2.1	1.15
" 2	0.23	0.28	0.05	2.71	26	0.40	1.04	62	-16.2	1.0	1.25
" 3	0.22	0.07	0	0.36	21	0.39	1.13	65	-10.2	1.2	1.25
" 4	0.07	0.51	0.70	0.42	27	0.48	1.21	60	-24.3	1.7	1.20
" 5	0.37	0.44	0.09	0.27	21	0.52	1.32	61	-18.0	1.4	1.18

## 【0106】＜固着処理＞

実施例9～17、比較例6～12、参考例1～11；

## 【0107】実施例9

実施例1で得られたマグネタイト粒子粉末10kgと粒子径が0.04 $\mu\text{m}$ の粒状 $\text{TiO}_2$ 微粉末300gを混合し、この混合物をシンパソン・ミックスマラーに投入し、線荷重50kgで30分処理して $\text{TiO}_2$ 微粉末をマグネタイト粒子粉末に固着させた。

【0108】得られた粒子粉末は、走査型電子顕微鏡観察の結果、球状マグネタイト粒子の粒子表面に粒状 $\text{TiO}_2$ 微粉末が適当な間隔をおきながら付着されていることが観察された。得られた粒子粉末の諸特性を表4に示す。

## 【0109】実施例10～17

被処理マグネタイト粒子粉末、非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子の種類、量、固着条件を種々変えた以外は、実施例9と同様にして処理粉末を得た。

【0110】実施例10～17で得られた粒子粉末は、いずれも走査型電子顕微鏡観察の結果、球状マグネタイト粒子の粒子表面に微粒子が適当な間隔をおきながら付着されていることが観察された。得られた粒子粉末の諸特性を表4に示す。

## 【0111】比較例6～12

## 比較例6

$\text{TiO}_2$ を2kgとした以外は、実施例9と同様にして、処理粉末を得た。得られた粉末は、付着強度が低く、帯電安定性が悪く、吸油量が高く、初期分散性も劣るものであった。さらに、磁性トナー用磁性粒子として\*50

\*は好ましくない灰色味を帯びた色を示した。

## 【0112】比較例7

$\text{ZrO}_2$ の量を2gとした以外は、実施例11と同様にして、処理粉末を得た。得られた粉末は、分散性が悪く、初期分散性に劣るものであった。

## 【0113】比較例8

30  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の大きさを0.3 $\mu\text{m}$ とした以外は実施例12と同様にして、処理粉末を得た。得られた粉末は、付着強度が低く、初期分散性に劣るものであった。

## 【0114】比較例9

非磁性酸化物の量を1gとした以外は、実施例12と同様にして処理粉末を得た。得られた粉体は、初期分散性が悪いものであった。

## 【0115】比較例10

非磁性酸化物の量を2gとした以外は、実施例14と同様にして処理粉末を得た。得られた粉体は、初期分散性が悪いものであった。

## 40 【0116】比較例11

被処理粉体15kgをアルカリ性水溶液200l中に懸濁させ、3号水ガラス259gを添加して、pH8、温度60℃にて1時間加熱攪拌した。処理後、水洗、乾燥して乾燥粉末を得た。得られた粉末を電子顕微鏡で観察すると、粒子表面には粒子状シリカが存在しないことから、シリカは層状構造を形成していることが認められた。この粉体10kgを用い、 $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末を投入しなかった以外は、実施例15と同様にして、処理粉末を得た。得られた粉体は、圧縮度が大きく、初期分散性に劣るものであった。

## 【0117】比較例12

混練機器をヘンシェルミキサーとした以外は、実施例13と同様にして、処理粉体を得た。得られた粉体は、被処理マグネタイト粒子表面への付着強度が弱いことに起因して、圧縮度が大きく、吸油量が高く、更に、初期分散性に劣るものであった。

【0118】実施例9～17及び比較例6～12で得られた処理済マグネタイト粒子粉末の処理条件を表3に、諸特性を表4に示す。

## \*【0119】参考例1～11

実施例1～8及び比較例1～3の被処理粒子粉末を用い、非磁性金属酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子粉末を添加することなく、シンプソン・ミックスマラーにより処理して処理済粒子粉末を得た。得られた処理済粒子粉末の処理条件及び諸特性を表5に示す。

## 【0120】

## 【表3】

\*

実施例 及び 比較例	被処理粒子 粉末の種類	非磁性金属酸化物、含水酸化物				混練条件		
		種類	形状	大きさ ( $\mu\text{m}$ )	処理量 (重量部)	機器名 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	総荷重 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	作動時間 ( $\text{min}$ )
実施例9	実施例1	$\text{TiO}_2$	粒状	0.04	3	シンプソン・ ミックスマラー	50	30
実施例10	実施例1	$\text{TiO}_2$	粒状	0.05	1		70	30
実施例11	実施例2	$\text{ZrO}_2$	粒状	0.03	0.5		70	30
実施例12	実施例3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	5		30	40
実施例13	実施例4	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.10 \times 0.02$	2		40	30
実施例14	実施例5	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.15 \times 0.03$	8		60	30
実施例15	実施例6	$\text{SiO}_2$	粒状	0.02	5		50	30
実施例16	実施例7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	4		40	40
実施例17	実施例8	$\text{AlOOH}$	粒状	0.03	3		40	50
比較例6	実施例1	$\text{TiO}_2$	粒状	0.04	20	シンプソン・ ミックスマラー	50	30
比較例7	実施例2	$\text{ZrO}_2$	粒状	0.03	0.02		70	30
比較例8	実施例3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.3	5		30	40
比較例9	実施例3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	0.01		30	40
比較例10	実施例5	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.15 \times 0.03$	0.02		60	30
比較例11	実施例7	—	—	—	—		40	40
比較例12	実施例4	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.10 \times 0.02$	2	ヘンシェルミキ	40	30

## 【0121】

※ ※【表4】

マグネタイト粒子粉末の特性

実施例	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	内部の Si量 (wt%)	表面の Si量 (wt%)	表面の Al量 (wt%)	非磁性金属 化合物・含水 化合物量(wt%)	付着性 度	吸油量 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	吸着 量 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	pH	pH	圧縮度 (%)	吸油量 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	初期 分散性
実施例9	0.24	8.0	0.30	0.01	0.10	2.82	85	82.0	3.9	1.03	1.49	31	15	-17.4	0.4	1.85
実施例10	0.24	8.0	0.31	0.01	0.10	0.81	92	83.2	4.0	1.05	1.52	31	17	-16.6	0.6	1.74
実施例11	0.24	8.3	0.31	0.01	0.36	0.53	95	84.5	4.0	1.04	1.50	31	16	-14.6	0.6	1.69
実施例12	0.12	14.5	0.19	0.02	1.11	4.61	70	80.0	8.6	1.08	1.48	27	14	-15.2	0.3	1.56
実施例13	0.10	16.2	0.20	0.02	0.47	1.92	94	81.2	8.7	1.09	1.49	27	16	-17.0	0.5	1.53
実施例14	0.38	5.8	0.39	0.09	0.27	7.08	73	78.7	2.7	1.04	1.51	31	18	-19.5	0.4	2.15
実施例15	0.38	5.4	0.42	0.09	0.73	4.57	81	81.0	2.9	1.03	1.50	31	17	-15.2	0.7	2.23
実施例16	0.26	7.3	0.41	0.23	0.66	3.55	78	81.2	3.6	1.10	1.56	29	16	-11.1	0.6	1.86
実施例17	0.26	7.8	0.42	0.23	0.18	2.72	90	81.6	3.6	1.11	1.57	29	17	-19.0	0.4	1.90
比較例6	0.24	10.4	0.26	0.01	0.08	9.51	35	78.7	3.3	0.85	1.42	40	24	-12.4	3.4	1.33
比較例7	0.24	8.3	0.31	0.01	0.10	—	—	84.5	4.0	1.04	1.50	31	22	-14.6	0.6	1.29
比較例8	0.12	14.5	0.19	0.02	1.11	0.21	5	80.0	8.6	1.08	1.48	27	20	-15.2	2.3	1.25
比較例9	0.09	13.8	0.20	0.02	0.48	0.01	96	83.0	8.4	1.04	1.51	31	18	-16.0	0.7	1.24
比較例10	0.37	5.0	0.42	0.09	0.20	0.02	97	84.6	2.0	1.02	1.49	32	18	-19.0	0.5	1.37
比較例11	0.38	8.4	0.43	0.08	0.76	0.52	90	84.1	1.7	0.75	1.56	48	23	-18.1	1.2	1.12
比較例12	0.10	16.6	0.20	0.02	0.47	0.09	3	81.3	8.8	0.53	1.12	53	27	-18.8	3.5	1.08

【0122】

\* \* 【表5】

	被処理 粒子の 種類	混 練 条 件			吸油量 (cc/100g)	かさ密度 $\rho_a$ (g/cc)	粉密度 $\rho_t$ (g/cc)	圧縮度 (%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期 分散性
		機器名	練荷重 (kg/cm)	作動時間 (分)							
参考例1	実施例1	シカク・リ タスター 校本製造	50	30	16	1.02	1.49	32	-16.0	0.4	1.31
" 2	" 2		70	30	17	1.02	1.54	34	-14.0	0.7	1.28
" 3	" 3		30	40	15	1.09	1.52	28	-15.1	0.3	1.25
" 4	" 4		40	30	16	1.08	1.58	32	-17.0	0.5	1.24
" 5	" 5		60	30	17	0.98	1.45	32	-19.9	0.4	1.37
" 6	" 6		50	30	18	0.98	1.48	34	-13.8	0.7	1.34
" 7	" 7		40	40	17	1.12	1.58	29	-22.0	0.7	1.30
" 8	" 8		40	50	18	1.12	1.58	30	-25.0	0.4	1.33
" 9	比較例1		40	30	22	0.90	1.48	39	-19.2	1.7	1.14
" 10	" 2		60	30	24	0.85	1.42	40	-15.8	1.1	1.20
" 11	" 3		50	30	20	0.80	1.44	44	-10.1	1.1	1.18

【0123】

【発明の効果】本発明に係る磁性トナー用磁性粒子粉末は、前出実施例に示した通り、より流動性が高いと共に※

※吸油量が小さく、帯電安定性に優れており、しかも、優れた初期分散性を有するので、磁性トナー用磁性粒子粉末として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 0 1 3 8 1

(72)発明者 好澤 実  
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 内田 直樹  
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 藤岡 和夫  
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸  
田工業株式会社創造センター内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-240306  
(43)Date of publication of application : 12.09.1995

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/00  
C01G 49/08  
G03G 9/083  
G03G 9/087

---

(21)Application number : 06-052995 (71)Applicant : TODA KOGYO CORP  
(22)Date of filing : 25.02.1994 (72)Inventor : AOKI ISATAKA  
MISAWA HIROMITSU  
OKANO YOJI  
YOSHIZAWA MINORU  
UCHIDA NAOKI  
FUJIOKA KAZUO

---

(54) MAGNETIC PARTICLES FOR MAGNETIC TONER AND THEIR MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide magnetic particles for magnetic toner which have a high flow property and excellent electrification stability and initial dispersibility and do not absorb much oil and a method by which the magnetic particles can be manufactured in an industrial scale.

CONSTITUTION: Magnetic particles for magnetic toner are constituted in such a way that each spherical particle is composed of a spherical magnetite particle containing silicon element by 0.10-1.00wt.% and coated with coprecipitated silica and alumina. In addition, fine powder of the nonmagnetic oxide or nonmagnetic hydroxide of an element selected from among Fe, Ti, Zr, Si, and Al is firmly adhered to the coprecipitated silica and alumina and the magnetic particles have a mean diameter of 0.05-0.5 $\mu$ m.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134978

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] A 0.10 - 1.00wt% silicon element is contained inside a spherical particle. The coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face. Furthermore, a bird clapper from the spherical magnetite particles whose surface mean diameter which at least one sort of the nonmagnetic oxide particle powder of the element chosen from Fe, Ti, Zr, Si, and aluminum on this coprecipitate or nonmagnetic water oxide particle powder has fixed 0.1 to 10% of the weight is 0.05-0.5 micrometers Magnetic-particle powder for magnetic toners by which it is characterized.

[Claim 2] As opposed to the spherical magnetite-particles powder 100 weight section whose surface mean diameter to which a 0.10 - 1.00wt% silicon element is contained inside a spherical particle, and the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face is 0.05-0.5 micrometers 0.1-25 weight section existence of at least one sort of the nonmagnetic oxide particle powder of the element chosen from Fe, Ti, Zr, Si, and aluminum or nonmagnetic water oxide particle powder is recognized. A wheel form kneading machine and a purification paddle machine are used. compression, shear, and by [ knife ] coming out and carrying out The manufacturing method of the magnetic-particle powder for magnetic toners which consists of spherical magnetite particles according to claim 1 characterized by making the aforementioned nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder fix on the coprecipitate of the aforementioned silica and an alumina.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Its oil absorption is small while the fluidity of this invention is more high, and it is excellent in electrification stability, and relates to the magnetic-particle powder for magnetic toners which moreover has the outstanding initial dispersibility, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as one of the electrostatic latent-image developing-negatives methods, the developing-negatives method by the so-called one-component-system magnetism toner using the complex particle which carried out mixed distribution of the magnetic-particle powder, such as magnetite-particles powder, into the resin, without using a carrier as a developer is learned widely, and is used widely.

[0003] Recently, the improvement in a property of the magnetic toner which is a developer is strongly demanded with high-definition-izing and improvement in the speed of copying machines, such as picture concentration and gradation nature. That is, while the so-called environmental stability which picture concentration can copy vividly to the bottom of the so-called endurance and low-humidity/temperature which picture concentration can be clear and can be copied uniformly, and high-humidity/temperature by the stability of the so-called development which a magnetic toner does not have a shade in picture concentration, and concentration can copy uniformly, and the repeat of a copy is excellent, it is required strongly that a fluidity and electrification stability should be excellent.

[0004] the development stability of a magnetic toner, and a fluidity -- "of JP,53-94932,A -- although such a high resistance magnetism toner was high resistance therefore, the fluidity was bad and had the fault which is easy to start development nonuniformity That is, while the high resistance magnetism toner for PPC can hold electrification required to imprint it was easy to cause the electrification condensation by carrying out some electrification by the mechanoelectret in triboelectrification or a manufacturing process etc. also in a process without the need of being charged other than imprint processes, such as inside of a toner bottle, or a magnetic roll front face, and this has invited the fluid fall to the sake the good indirect formula copy which other purposes of " and "this invention do not have development nonuniformity by offering the high resistance magnetism toner for PPC with which the fluidity has been improved, therefore was excellent in resolution and gradation nature -- it is going to obtain -- a thing -- it is . It is. " It is as an unstated publication.

[0005] moreover -- the environmental stability of a magnetic toner, a fluidity, and electrification stability -- "of JP,63-139367,A -- in the method of using such a dry-developing agent, in order to form the visible image of good quality of image, it is required to have a fluidity with a high developer and to have uniform electrification nature, and, for the reason, carrying out addition mixture of the silicic-acid pulverized coal at toner powder is performed conventionally it is alike, and if a silica pulverized coal remains as it is, since it is hydrophilic, the appropriate developer with which this was added produces condensation with the moisture in air, a fluidity will fall, or when excessive, it will reduce the electrification performance of a developer according to moisture absorption of a silica .... Good copy

quality needed to be maintained in prolonged neglect under a high-humidity condition, and it was efficiently dissatisfied in the hydrophobing silicic-acid pulverized coal conventional also at this point. ", also to environmental variations, such as high-humidity/temperature and low-humidity/temperature, the purpose of this invention is stable and is to offer the electrostatic-charge image developer which can demonstrate an always good property. " It is as an unstated publication.

[0006] in order for a relation with many close properties of the magnetic-particle powder by which mixed distribution is carried out in many properties of a magnetic toner and a magnetic toner to be and to improve the development stability, endurance, and environmental stability of a magnetic toner -- "of JP,55-65406,A -- generally many following properties are required of the magnetic powder for magnetic toners in such 1 component method .... Miscibility with a VII resin is good. Usually, the particle size of a toner is several 10 micrometers or less, and becomes important [ the degree of microscopic mixing in a toner ] for the property of a toner. .... As an unstated publication, it is required that miscibility with a resin should be good magnetic-particle powder, and it is required as everyone knows as such magnetic-particle powder that oil absorption should be small as much as possible."

[0007] Since it depends for the fluidity of a magnetic toner on the surface state of the magnetic particle exposed to a magnetic toner front face greatly, it is required strongly that the own fluidity of magnetic-particle powder should be excellent.

[0008] It is required strongly that the electrification stability of a magnetic toner should have the as much as possible small variation in the own amount of electrifications of magnetic-particle powder since it is greatly dependent on the grade of the variation in the electrification nature of the magnetic particle similarly exposed to a magnetic toner front face.

[0009] Furthermore, the fluidity of a magnetic toner and electrification stability need to maintain in the state where the surface state and electrification stability of a magnetic particle were improved in the manufacturing process of a magnetic toner, since it is greatly dependent on own surface state and own electrification stability of a magnetic particle as mentioned above, and, for that, it is strongly required in kneading with magnetic-particle powder and a resin that initial distribution should be excellent.

[0010] To improve many properties of the magnetic particle contained in a resin in order to improve many properties of a magnetic toner conventionally is tried variously. \*\* In the reaction which is oxidized by carrying out aeration of the oxygen content gas into the suspension containing the ferrous hydroxide colloid reacted and obtained in ferrous-salt solution and alkaline solution and which makes the magnetite particles of various configurations generate with the so-called wet method How to add a water fusibility silic acid salt in the generation reaction of magnetite particles (JP,3-9045,B, JP,3-131863,A, JP,5-72801,A), \*\* How (JP,5-213620,A) to make a silicon component contain inside the particle of spherical magnetite particles, and to expose a silicon component on a front face, \*\* Adhere the hydroxide, the oxide, or both the compounds concerned of aluminum to the particle front face of the magnetite particles of the various configurations generated with the wet method. the method (JP,54-139544,A and JP,61-53660,A --) of covering A zirconia particle is made to exist in the particle front face of JP,2-73367,A, JP,4-162651,A, and \*\* magnetic particle. Furthermore, the method of making the oxide layer containing either aluminum, Si or aluminum and Si exist in the front face (publication number 1-298030), \*\* The method (JP,3-131863,A, JP,3-131865,A) of carrying out compression processing of the magnetite-particles powder of the various configurations generated with the wet method using a wheel form kneading machine etc. is learned.

[0011] Furthermore, the method (Provisional Publication No. 63-178256) of distributing in a resin mixture with the method (publication number 2-97968) and \*\* magnetite particles which distribute in a resin the magnetite which carried out \*\* hydrophobing processing, a needlelike non-magnetic metal oxide, or mixture with a water iron-oxide particle as what improves many properties of the magnetic toner itself, alpha - hematite, and gamma - hematite etc. is learned.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the magnetic-particle powder which has the initial dispersibility which is small while a fluidity is more high, is excellent in electrification stability, and was moreover excellent is just going to be demanded most now, such magnetic-particle powder is not yet

obtained. [ of oil absorption ]

[0013] namely, the above -- the magnetic-particle powder obtained by the method of well-known \*\* and \*\* does not yet have mixed enough dispersibility with a resin, and, moreover, neither a fluidity nor electrification stability is improved

[0014] the above -- although the magnetic particle obtained by the method of well-known \*\* improves a fluidity, oil absorption is as large as 22 cc / 100g or more, and its mixed dispersibility with a resin is bad

[0015] the above -- there is no well-known method of \*\* what improves initial dispersibility enough

[0016] the above -- although the well-known method of \*\* raises mixed dispersibility, it improves neither a fluidity nor electrification stability

[0017] the above -- the well-known method of \*\* is for stabilizing the amount of electrifications of the toner at the time of using the magnetite which carried out hydrophobing, a fluidity is not improved, and nonmagnetic powder is only mixed in the resin -- it is not alike too much

[0018] the above -- a fluidity is not improved by the method of well-known \*\*

[0019] Then, this invention makes it a technical technical problem to obtain the magnetic-particle powder which has the initial dispersibility which is small while a fluidity is more high, is excellent in electrification stability, and was moreover excellent. [ of oil absorption ]

[0020]

[Means for Solving the Problem] this invention as follows can attain the aforementioned technical technical problem.

[0021] Namely, this invention contains a 0.10 - 1.00wt% silicon element inside a spherical particle. And the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face. On this coprecipitate, furthermore, Fe, Ti, Zr, Si, the magnetic-particle powder for magnetic toners which consists of spherical magnetite particles whose surface mean diameter which at least one sort of the nonmagnetic oxide particle powder of the element chosen from aluminum or nonmagnetic water oxide particle powder has fixed 0.1 to 10% of the weight is 0.05-0.5 micrometers -- and As opposed to the spherical magnetite-particles powder 100 weight section whose surface mean diameter to which a 0.10 - 1.00wt% silicon element is contained inside a spherical particle, and the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face is 0.05-0.5 micrometers 0.1-25 weight section existence of at least one sort of the nonmagnetic oxide particle powder of the element chosen from Fe, Ti, Zr, Si, and aluminum or nonmagnetic water oxide particle powder is recognized. making the aforementioned nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder fix on the coprecipitate of the aforementioned silica and an alumina compression, shear, and by [ knife ] coming out and carrying out using a wheel form kneading machine and a purification paddle machine -- a shell -- it is the manufacturing method of the magnetic-particle powder for magnetic toners

[0022] Next, the terms and conditions which are in charge of this invention operation are described. First, the magnetic-particle powder concerning this invention is described.

[0023] The surface mean diameter of the size of the magnetic particle concerning this invention is 0.05-0.5 micrometers. Although the mixed distribution to a resin becomes easy in in the case of less than 0.05 micrometers the mixed distribution to the resin of magnetite particles becoming difficult and exceeding 0.5 micrometers, magnetite particles become easy to secede from a magnetic toner front face. It is 0.07-0.4 micrometers more preferably.

[0024] The silicon element contained inside the particle of the magnetic particle concerning this invention is 0.10 - 1.00wt% in Si conversion. 0. In the case of below 10wt%, the adhesion force to the spherical magnetite-particles front face of the coprecipitate of a silica and an alumina decreases. 1. 00wt% In exceeding, the magnetic stability of spherical magnetite-particles powder falls, and it is easy to produce the variation in coercive force or a residual magnetization value. It is 0.20 - 0.90wt% more preferably.

[0025] The coprecipitate of the silica which exists in the particle front face of the magnetic particle concerning this invention, and an alumina has [ in Si conversion ] the range desirable 0.01 - 2.0wt% 0.01 - 0.5wt% at total of Si and aluminum of 0.02 - 2.5wt% to an end product in aluminum conversion.

By Si conversion, while it is difficult to improve a fluidity more in the case of below 0.01wt%, electrification stability becomes bad. 0. Although a fluidity can be improved more when exceeding 5wt%, electrification stability and environmental stability fall. In being unable to raise electrification stability in the case of below 0.01wt% and exceeding 2.0wt% to it by aluminum conversion, environmental stability falls. It is [ in Si conversion ] 0.03 - 1.8wt% in total of Si and aluminum 0.02 - 1.5wt% 0.01 - 0.3wt% more preferably at aluminum conversion.

[0026] A silica, the silica in the coprecipitate of an alumina, and the rate of an alumina have the desirable range of 10:1-1:100 at the mole ratio of Si and aluminum, if a fluidity, oil absorption, and electrification stability are taken into consideration. It is 2:1-1:70 more preferably.

[0027] Nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder of an element chosen from Fe, Ti, Zr, Si, and aluminum which have fixed on the silica on the front face of a magnetic particle concerning this invention, and the coprecipitate of an alumina (It is hereafter called the nonmagnetic oxide particle powder of a specific element, or nonmagnetic water oxide particle powder.) If it carries out, hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles, such as the shape of granular, needlelike, and a spindle, and a tabular, The shape of a grain, and pillar-shaped TiO<sub>2</sub> A particle and granular ZrO<sub>2</sub> A particle and granular SiO<sub>2</sub> Particle, The shape of a grain, and needlelike aluminum 2O<sub>3</sub> Nonmagnetic oxide particles, such as a particle, and a grain, water ARUMIUMU oxide particles, such as water ferric oxide particles, such as a goethite of various configurations, such as the shape of a needle and a spindle, and a tabular, a REPIDDO clo site, and an AKAGE night, and AlOOH, and TiOOH<sub>2</sub> etc. -- there are nonmagnetic water oxide particles, such as a water titanate-acid ghost particle

[0028] The size of a nonmagnetic oxide particle or a nonmagnetic water oxide particle is 0.01-0.1 micrometers. In the case of less than 0.01 micrometers, in any [ in the case of exceeding 0.1 micrometers ] case, initial distribution tends to become bad. If initial distribution is taken into consideration, 0.02-0.06 micrometers is desirable.

[0029] The size of the nonmagnetic oxide particle of the specific element which has fixed on the silica on the front face of a magnetic particle concerning this invention, and the coprecipitate of an alumina, or a water oxide particle The particle diameter of spherical magnetite particles is set to (a). a particle diameter when a nonmagnetic oxide particle or nonmagnetic water oxide particle powder is granular (b), The diameter of a major axis or the diameters of a plate surface of a case, such as the shape of needlelike (pillar-shaped) and a spindle, and a tabular, (C), When the diameter of a minor axis or thickness is set to (d), what satisfies the relation of  $1/100 \leq (b)/(a) \leq 1/3$   $1/100 \leq (c)/(a) \leq 1$   $1/100 \leq (d)/(a) \leq 1/3$   $1/100 \leq (d)/(c) < 1$  is desirable.

[0030] It is the range of  $1/50 \leq (b)/(a) \leq 1/5$   $1/50 \leq (c)/(a) \leq 1/2$   $1/50 \leq (d)/(a) \leq 1/5$   $1/10 \leq (d)/(c) < 1$  more preferably.

[0031] (b) In the case of  $(b)/(a) < 1/100$ , it is difficult to improve the dispersibility of magnetite particles, and when it is  $1/[3] (b)/(a)$ , it becomes difficult to make magnetite-particles powder fix nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder.

[0032] (c) In the case of  $(c)/(a) < 1/100$ , it is difficult to improve the dispersibility of magnetite particles, and when it is  $1/(c)/(a)$ , it becomes difficult to make magnetite-particles powder fix nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder.

[0033] (d) In the case of  $(d)/(a) < 1/100$ , it is difficult to improve the dispersibility of magnetite particles, and when it is  $1/[3] (b)/(a)$ , it becomes difficult to make magnetite-particles powder fix nonmagnetic oxide particle powder or nonmagnetic water oxide particle powder.

[0034] (d) In the case of  $(c) < 1/100$ , since a nonmagnetic oxide or nonmagnetic water oxide particle powder becomes the cause which is easy to break during fixing processing, serves as fines, and checks dispersibility, it is not desirable.

[0035] The amount of the nonmagnetic oxide particle powder of the specific element which has fixed on the silica on the front face of a magnetic particle concerning this invention and the coprecipitate of an alumina, or nonmagnetic water oxide particle powder is 0.1 - 10 % of the weight per particle. 0. In the case of below 1wt%, in any [ in the case of exceeding 10wt% ] case, initial distribution becomes bad. Furthermore, in exceeding 10wt%, a magnetization value falls, and picture nature becomes bad. If initial

distribution is taken into consideration, it will be 0.5 - 10wt% preferably.

[0036] Next, the manufacturing method of the magnetic-particle powder concerning this invention is described.

[0037] aluminum, Zn, Mn, Mg, etc. which the spherical magnetite-particles powder in this invention is a particle which presents the black shown by the general formula  $\text{FeOX}$  which contains the silicon element inside a particle, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (however,  $0 < X \leq 1$ ), and are usually added as magnetic-particle powder for magnetic toners for the improvement in many property in addition to the silicon element -- about 0.01-1.0wt% -- you may contain

[0038] The values when computing the diameter of the average minimum and an average overall diameter, respectively, and subsequently  $\frac{\text{diameter of the average minimum}}{\text{average overall diameter}}$  from the value which surveyed each of the overall diameter of the magnetite particles indicated to be a spherical particle to the transmission-electron-microscope photograph and the diameter of the minimum about 200 or more particles here, are 0.75 or more particles.

[0039] The spherical magnetite particles with which a silicon element is contained inside the spherical particle in this invention, and the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face In the ferrous-salt reaction solution containing the ferrous hydroxide colloid which 0.90-0.99Eq hydroxylation alkali solution was made to react to  $\text{Fe}^{2+}$  in ferrous-salt solution and this ferrous-salt solution, and was obtained In making magnetite particles generate by carrying out aeration of the oxygen content gas It adds. either of the ferrous-salt reaction solution containing the aforementioned hydroxylation alkali solution or the aforementioned ferrous hydroxide colloid -- beforehand -- a water soluble-silica salt -- Fe -- receiving -- Si conversion -- 0.4-4.0-mol% -- By oxidizing by carrying out aeration of the oxygen content gas, heating by the 85-100-degree C temperature requirement After making the magnetite particles which contain a silicon element from the aforementioned ferrous hydroxide colloid generate, hydroxylation alkali solution 1.00Eq or more is added to  $\text{Fe}^{2+}$  which remains in the suspension after an oxidation reaction end. The magnetite particles which presented the spherical which is oxidized succeedingly and contains a silicon element while heating by the 85-100-degree C temperature requirement are made to generate. subsequently After adding so that it may become 0.01 - 2.0wt% by aluminum conversion to a generation particle about a water fusibility aluminum salt into alkaline suspension including the survival Si which the magnetite particles which presented the spherical containing this silicon element are generating, pH is adjusted to the range of 5-9, the aforementioned spherical magnetite-particles front face containing a silicon element can be made to be able to carry out deposit self-possessed [ of the above aluminum added with the aforementioned survival Si ] as a coprecipitate of a silica and an alumina, and, subsequently it can be acquired by rinsing and drying a \*\* exception.

[0040] As ferrous-salt solution in this invention, ferrous-sulfate solution, ferrous chloride solution, etc. can be used.

[0041] Each solution, such as a hydroxide of alkaline earth metal, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, a magnesium hydroxide, and a calcium hydroxide, can be used for the hydroxylation alkali solution in this invention.

[0042] The amount of the hydroxylation alkali solution used when settling ferrous hydroxide colloid in this invention is 0.90-0.99Eq to  $\text{Fe}^{2+}$  in ferrous-salt solution. In the case of less than 0.90Eq, when it becomes easy to carry out the byproduction of the needlelike water iron-oxide particles other than spherical magnetite particles and they exceed 0.99Eq, it is difficult to generate the magnetite particles which presented the spherical.

[0043] The oxidation reaction temperature in this invention is 85-100 degrees C. When becoming easy to carry out the byproduction of the needlelike water iron-oxide particles other than spherical magnetite particles in being less than 85 degrees C, and exceeding 100 degrees C, although spherical magnetite particles are generated, they are not industrial.

[0044] An oxidization means is performed by carrying out aeration of the oxygen content gas (for example, air) into liquid.

[0045] The silicate of sodium and a potassium etc. can be used as a water soluble-silica salt used in this

invention.

[0046] The addition of a water soluble-silica salt is 0.4-4.0-mol% in Si conversion to Fe. 0. Since the amount of Si which remains in the alkaline suspension after making the spherical magnetite-particles powder containing a silicon element generate is not enough in the case of below 4mol%, it is difficult to deposit the coprecipitate of a silica and an alumina on a front face, and in exceeding 4.0-mol%, the environmental stability of the obtained spherical magnetite-particles powder becomes bad.

[0047] The amount of Si which remains in the alkaline suspension in this invention is more than 0.01wt% in Si conversion to an end product at least.

[0048] While the water soluble-silica salt in this invention needs to make a silicon element contain inside the particle of spherical magnetite particles It is what participates in the improvement in the configuration of a generation particle, i.e., the globular form nature of a particle. therefore, the addition time of a water soluble-silica salt Before carrying out aeration of the oxygen content gas into the ferrous-salt reaction solution containing ferrous hydroxide colloid and generating magnetite particles, it is required to be, and it can add to either of the ferrous-salt reaction solutions containing hydroxylation alkali solution or ferrous hydroxide colloid.

[0049] It is SiO<sub>2</sub> at the same time it adds a water soluble-silica salt, in adding a water soluble-silica salt in ferrous-salt solution. It carries out, and since it deposits, it cannot become difficult to make it contain uniformly inside the particle of spherical magnetite particles, and the purpose of this invention cannot be attained.

[0050] The amount of the hydroxylation alkali solution used to residual Fe<sup>2+</sup> in this invention is 1.00Eq or more to residual Fe<sup>2+</sup>. In less than 1.00Eq, Fe<sup>2+</sup> does not carry out whole-quantity precipitation. The amount which took into consideration industry nature 1.00Eq or more is a desirable amount.

[0051] The temperature of the alkaline suspension when adding the water fusibility aluminum salt in this invention is 50-100 degrees C. In the case of less than 50 degrees C, the distribution in the suspension of magnetite-particles powder becomes bad, and the coprecipitate of a silica and an alumina cannot deposit easily uniformly. It is not industrial although it is possible to maintain distribution of spherical magnetite-particles powder when exceeding 100 degrees C.

[0052] An oxidization means is performed by carrying out aeration of the oxygen content gas (for example, air) into liquid.

[0053] As a water fusibility aluminum salt used in this invention, there are an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, an aluminum chloride, etc.

[0054] The addition of a water fusibility aluminum salt is 0.01 - 2.0wt% in aluminum conversion to a generation particle. 0. In being unable to carry out self-possessed [ only of the aluminum which raises electrification stability ] and exceeding 2.0wt%, in the case of below 0.1wt%, a lot of aluminum adheres, and the environmental stability of magnetite-particles powder falls to it. If environmental stability is taken into consideration, it is desirable that it is less than [ 1.5wt% ].

[0055] pH of the alkaline suspension after addition of the water fusibility aluminum salt in this invention is adjusted to the range of 5-9. When pH value is less than five, and when pH value exceeds 9, the coprecipitate of a silica and an alumina cannot adhere to a magnetite-particles front face easily.

[0056] Existence of the nonmagnetic oxide particle of the specific element in this invention or a nonmagnetic water oxide particle After carrying out addition mixture into the suspension after making the particle front face of spherical magnetite particles carry out the deposit deposition of the coprecipitate of a silica and an alumina, by rinsing and drying a \*\* exception Or it can carry out by adding to the spherical magnetite-particles powder with which a silicon element is contained inside the spherical particle obtained by rinsing and drying a \*\* exception, and the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the spherical particle front face, and blending dryly with it.

[0057] The addition of the nonmagnetic oxide particle of a specific element or a nonmagnetic water oxide particle is 0.1 - 12 weight section to the processed particle 100 weight section. In under the 0.1 weight section, since the fluid improvement in the obtained particle powder is not accepted, but magnetization falls above 12 weight sections and picture nature falls, it is not desirable.

[0058] the nonmagnetic oxide particle of the spherical magnetite-particles powder with which fixing

processing of the nonmagnetic oxide particle of the specific element to the coprecipitate top of the silica in this invention and an alumina or a nonmagnetic water oxide particle contains silicon inside a spherical particle, and the coprecipitate of a silica and an alumina exists in the particle front face, and a specific element, or a nonmagnetic water oxide particle -- a wheel form kneading machine and a purification paddle machine -- using -- compression and shear -- and a knife -- what is necessary is just to come out and

[0059] although SHIMPUSON mix Mahler, a multi-mill, an adverse current kneading machine, eye RIHHIMIRU, etc. are applicable as a wheel type kneading machine -- a wet pan mill, a melangeur, a whirl mix, and a \*\*\*\* machine -- each -- compression -- and a knife -- since it comes out and does not have the shear operation only in an operation, it is inapplicable

[0060] The line load in the case of processing with a wheel type kneading machine has the desirable range of  $\text{kg} [10-200 // \text{cm}]$ . Since a particle is destroyed when it becomes difficult to make a nonmagnetic oxide particle or a nonmagnetic water oxide particle fix to a magnetic particle when a line load is less than  $10 \text{ kg/cm}$  and it exceeds  $200 \text{ kg/cm}$ , it is not desirable. It is the range of  $20 - 150 \text{ kg/cm}$  more preferably.

[0061] The time in the case of processing with a wheel type kneading machine has a desirable range for  $10 - 120$  minutes. Even if in the case of less than  $10$  minutes it becomes difficult to make a nonmagnetic oxide particle or a nonmagnetic water oxide particle fix to a magnetic particle and it exceeds  $120$  minutes, although fixing processing is possible, it is not industrial. It is a range for  $20 - 90$  minutes more preferably.

[0062]

[Function] First, after the most important point adds a water fusibility aluminum salt in this invention in alkaline suspension including the survival Si which the spherical magnetite particles containing a silicon element are generating, It contains. the case where pH is adjusted to the range of  $5-9$  -- the interior of spherical magnetite particles -- a silicon element -- Si conversion --  $0.10 - 1.00\text{wt}\%$  -- And the spherical magnetite particles whose surface mean diameter in which the coprecipitate of a silica and an alumina has adhered to the magnetite-particles front face is  $0.05-0.5$  micrometers can be obtained. This spherical magnetite-particles powder is the fact of oil absorption being small while a fluidity is more high, and excelling in electrification stability. Furthermore, it is the fact of also having the outstanding initial dispersibility further, maintaining many aforementioned properties of oil absorption being small and excelling in electrification stability, while a fluidity is more high, when the nonmagnetic oxide particle of a specific element or a nonmagnetic water oxide particle is made to fix on the coprecipitate of the aforementioned silica and an alumina.

[0063] this invention person considers these facts as follows.

[0064] Since oil absorption is small as shown in a later example and the example of comparison, condensation of magnetite-particles powder is small, and, for the reason, can fully soak the particle front face of magnetite particles in the few amount of linseed oil, and the spherical magnetite-particles powder concerning this invention is accepted to be a thing excellent in dispersibility.

[0065] About the reason nil why condensation of the magnetite-particles powder concerning this invention is small, this invention person Since the coprecipitate of a silica and an alumina is generated in a solution, while becoming a detailed and regular sludge When the silicon element contains inside the particle of spherical magnetite particles, this coprecipitate They are composure and the thing which is easy to adhere by the magnetite-particles front face by being easy to get used with magnetite particles, and moreover containing the aluminum element which is easy to get used from Fe rather than the silicon element. Consequently, it became many sludges on each magnetite-particles front face in which the coprecipitate of a detailed and regular silica and an alumina exists independently in a solution, and since it will be distributed uniformly and will exist, the aggregate and the bird clapper consider after rinsing and dryness to be a few thing the \*\* exception.

[0066] When many coprecipitates of a silica detailed on a magnetite-particles front face and regular and an alumina distribute and exist in homogeneity, the surface degree of irregularity increased enough and I think that it is because the distance between magnetite particles is widened and the magnetic

condensation between particles can weaken, as the spherical magnetite particles concerning this invention mentioned this invention person above about the reason the fluidity is more excellent. [0067] The negative charge which a silicon element has when many coprecipitates of a detailed and regular silica and an alumina are distributed over the particle front face of magnetite particles at homogeneity as this invention person mentioned above about the reason the electrification stability of the spherical magnetite particles concerning this invention is excellent, and the positive charge of the aluminum element which intervenes uniformly between silicon elements think that it is because it denies mutually, it is and a charge is equalized.

[0068] While the spherical magnetite particles concerning this invention maintain many above-mentioned properties, and being a particle with the larger diameter of the minimum of a particle than the height of the heights of the concavo-convex section in which the nonmagnetic oxide particle of a specific element or the nonmagnetic water oxide particle is formed with the coprecipitate of a silica and an alumina as a result of the scanning-electron-microscope observation about the reason initial distribution is excellent and being a coprecipitate and the particle which is easy to get used. By carrying out fixing processing of the amount fewer than the amount which covers the particle front face of the spherical magnetite particles which are processed particles While the nonmagnetic oxide particle of a specific element or one nonmagnetic water oxide one-piece particle sets a suitable interval Where it crushed a part for the heights of the concavo-convex portion currently formed with the coprecipitate and the lower part of the thickness direction of a particle is buried, it has fixed firmly. Consequently, the portion in which the irregularity by the coprecipitate on a spherical magnetite-particles front face is held On the other hand, the portion which the nonmagnetic oxide particle or the nonmagnetic water oxide particle has fixed by demonstrating the operation effect of improving a fluidity, oil absorption, electrification stability, etc. Since height is high rather than the heights of the concavo-convex section of a coprecipitate, while being able to make the distance between spherical magnetite particles widen more, magnetic condensation became weaker further and I think that it is because Van der Waals force declines.

[0069] Condensation is [ 40% or less and oil absorption ] 18ml / 100g, and the electrification stability of the spherical MAGUNE particle powder with which fixing processing only of the coprecipitate of a silica and an alumina is carried out, without fixing the nonmagnetic oxide particle of a specific element or a nonmagnetic water oxide particle on a spherical particle front face is below 0.8microc/g. Condensation is [ 40% or less and oil absorption ] 18ml / 100g, electrification stability is below 0.8microc/g, and the initial distribution of the spherical magnetite-particles powder applied to this invention which fixed the nonmagnetic oxide particle of a specific element or the nonmagnetic water oxide particle on the coprecipitate of a silica and an alumina to initial distribution being less than 1.4 is 1.4 or more.

[0070]

[Example] Next, an example and the example of comparison explain this invention.

[0071] In addition, the configuration of the magnetite particles in the following examples and examples of comparison is observed with a transmission electron microscope and a scanning electron microscope.

[0072] The particle diameter of magnetite particles was expressed with the surface mean diameter using the diameter of Martin in the diameter of projection (the length of the segment which divides projected area into two equally in the constant direction).

[0073] The amount of Si which has existed or fixed on the particle front face of magnetite particles, According to the procedure of the following \*\* - \*\*, each of the total amount of Si and the amount of Si contained inside a particle was measured by performing X-ray fluorescence according to the "X-ray-fluorescence-analysis axiom" of JIS-K -0119 using X-ray fluorescence equipment 3063M type (product made from physical science electrical machinery industry), and it asked by reducing the amount of Si contained inside a particle from the total amount of Si.

[0074] The amount of aluminum which exists in the particle front face of magnetite particles as well as the above-mentioned amount of Si was calculated.

[0075] \*\* First carry out the fixed quantity of the total amount of Si of the magnetite-particles powder

generated and obtained (or the amount of aluminum) with X-ray fluorescence equipment.

\*\* Add 300ml of NaOH solution of 1-N to 15g of magnetite-particles powder, and carry out ultrasonic distribution for 10 minutes.

\*\* Stir distributed liquid further for 30 minutes at 50 degrees C.

\*\* Separate a supernatant after covering this stirring liquid over an at-long-intervals heart separator by rotational frequency 10000rpm for 10 minutes.

\*\* Add the NaOH solution of 1-N to the residual solid content after supernatant separation, carry out ultrasonic distribution for 5 minutes, and, subsequently to a centrifugal separator, separate the back supernatant applied for 10 minutes.

\*\* Add ion exchange water to the residual solid after supernatant separation, and apply to a centrifugal separator after carrying out ultrasonic distribution for 5 minutes.

\*\* Cut a supernatant and dry a solid content.

\*\* Carry out the fixed quantity of the amount of Si of the dry matter obtained by the above-mentioned (or the amount of aluminum) with X-ray fluorescence equipment, and consider as the amount of Si (or the amount of aluminum) contained inside the particle of magnetite particles.

[0076] the total of magnetite particles -- it measured like [ Fe, Ti, and the amount of Zr ] the aforementioned amount of Si by performing X-ray fluorescence according to the "X-ray-fluorescence-analysis axiom" of JIS-K -0119 using an X-ray fluorescence equipment 3063M mold (product made from physical science electrical machinery industry)

[0077] The amount of Fe(s) which has fixed on the particle front face of magnetite particles measured each of the amount of Fe(s) contained inside the total amount of Fe(s), and the particle according to the procedure of the following \*\* - \*\*, and asked for it by reducing the amount of Fe(s) contained inside the particle from the total amount of Fe(s).

[0078] The amount of Ti and the amount of Zr which have fixed on the magnetite-particles front face as well as the above-mentioned amount of Fe(s) were also calculated.

[0079] \*\* First carry out the fixed quantity of the total amount of Fe(s) of the magnetite-particles powder generated and obtained (the amount of Ti, or the amount of Zr) with X-ray fluorescence equipment. This value is set to Ib.

\*\* Make 1l. suspend sample 50g among ion exchange water, and process in an ultrasonic washer for 60 minutes.

\*\* Carry out the magnetic separation of a spinel type iron-oxide particle, a nonmagnetic iron-oxide particle, or the water iron-oxide particle powder using a magnet.

\*\* Newly add 1l. of ion exchange water, and process in an ultrasonic washer for 60 minutes, after throwing away a supernatant.

\*\* Throw away a supernatant and take out the fine particles which dried the remainder, after repeating this scan 3 times. The weight of the sample at this time is set into \*\*\*\*, and this value is set to X (g).

\*\* the total of the sample after ultrasonic cleaning -- carry out the fixed quantity of the amount of Fe(s) (the amount of Ti, or the amount of Zr) with X-ray fluorescence equipment This value is set to Ia.

\*\* The amount of the nonmagnetic oxide particle in a front face or a nonmagnetic water oxide particle was calculated as  $I_s = I_b - I_{ax} (X/50)$ .

[0080] the electrification stability of magnetite-particles powder -- the amount measuring device of blowing-off electrifications by Toshiba Chemical CORP. -- using -- Japanese iron powder company make -- the operation which is made to carry out triboelectrification to the iron powder carrier of TEFV-200/300 for 30 minutes, and measures the amount of electrifications was repeated 5 times, and the difference of the maximum of 5 times of this measured value and the minimum value was shown as deltaQ Electrification stability is so good that this deltaQ is small.

[0081] Since the fluidity of magnetite-particles powder had a relation with close fluidity and condensation as everyone knows, it measured tap density (rhot) and umbrella density (rhoa), respectively, and showed them with the value computed by having inserted them in the following formula.

A fluidity becomes what was more excellent, so that condensation =  $[(\text{rhot} - \text{rhoa}) / (\text{rhot})] \times 100$ , in

addition condensation become small.

[0082] In addition, it measures by the pigment examining method of JIS-K -5101, and umbrella density is tap density. You use a funnel and it was made to be calmly filled up with 10g of magnetite-particles powder after an umbrella density measurement into a 20 cc measuring cylinder, and after repeating the operation which carries out natural fall from a height of 25mm 600 times subsequently, the amount (cc) of the magnetite-particles powder with which it is filled up was read in the graduation of a measuring cylinder, and the value computed by having inserted it in the following formula showed.

Tap density (g/cc) = 10(g) / capacity (cc)

[0083] The oil absorption of magnetite-particles powder was measured by the pigment examining method of JIS-K -5101.

[0084] 0.5ml of castor oil is added to 0.5g of samples, and one revolution is made to knead in FUBA MARA with the initial dispersibility of magnetite-particles powder. The size of the grain at this time is measured with a GURAINDO gage. It is a value at this time phi 1 It carries out. Next, 0.5ml of castor oil is added to 0.5g of samples, and after repeating twice the operation kneaded five revolutions in FUBA MARA, a grained size is measured with a GURAINDO gage. phi 1 which sets the value at this time to phi 10 / phi 10 is defined as initial dispersibility.

[0085] Using BERSORP18 made from Japanese Bell, hygroscopicity carries out deaeration processing of the magnetite-particles powder at 120 degrees C for 2 hours, measures a steam adsorption isotherm at the adsorption temperature of 25 degrees C, and shows the value at the time of the phase counter pressure 0.6. Hygroscopicity is so high that this value is large, and environmental stability becomes bad.

[0086] The value computed by the following method showed the bond strength of the nonmagnetic oxide particle of the specific element which has fixed on the particle front face of magnetite particles, or a nonmagnetic water oxide particle.

[0087] After putting 50g of magnetite-particles powder into a beaker, making 1l. ion exchange water suspend and processing for 1 minute in an ultrasonic washer, magnetite-particles powder is made to sediment, subsequently, except for a supernatant, magnetite-particles powder is carried out a \*\* exception, and a solid content is obtained. A solid content is dried after washing by ion exchange water. The weight after dryness is set to Y (g). The value which measured the amount of Fe(s), the amount of Ti, the amount of Zr, the amount of Si, or the amount of aluminum before ultrasonic cleaning with X-ray fluorescence equipment, and was acquired [ amount / IAS ] in the amount of Fe(s) after IBS and washing, the amount of Ti, the amount of Zr, the amount of Si, or the amount of aluminum was computed by having inserted it in the following formula, respectively.

IR =information separator -{IBS-IASx(Y/10)}

Bond-strength =(IR/information separator) x100. [0088] The <manufacture of magnetite-particles powder> examples 1-8, the examples 1-5 of comparison. [0089] In the NaOH solution 31.21 of 1.83 mol/l containing 2770g (No. 3) (SiO<sub>2</sub> 29wt%) of example 1 silicate of soda, 18.8l. of 1.6-N ferrous-sulfate solution is added, and it is Fe (OH)<sub>2</sub>. The included ferrous-sulfate solution was obtained. Addition 2 OH/Fe of alkali to the iron at this time is 0.95, and is Fe (OH)<sub>2</sub>. Concentration was 0.6 mol/l. Fe<sub>2</sub> (OH) The generation reaction of the solution which carries out aeration of the air 100l./m to the included ferrous-sulfate solution for 120 minutes at the temperature of 90 degrees C, and contains magnetite particles was performed.

[0090] Then, in 6-N NaOH solution of 1.58l. (it corresponds to 1.10Eq to Fe<sup>2+</sup>), and pH 11.9 temperature of 90 degrees C, aeration of the air 100l./m was carried out for 60 minutes, and the generation reaction of magnetite particles was performed. A part of alkaline suspension containing magnetite particles was extracted, and it checked that Si existed using plasma-emission-spectrometry equipment.

[0091] After adding 1.56l. (it corresponds to 0.1wt(s)% to a magnetite.) of 10% solution of aluminum sulfates into the alkaline suspension containing these magnetite particles and stirring for 30 minutes, the 3-N dilute sulfuric acid was added and it adjusted to pH 7. The obtained black settlings were filtered, rinsed and dried by the conventional method, and black particle powder was obtained.

[0092] This black particle powder was presenting the spherical as a result of electron microscope observation. Many properties of the obtained black particle powder are shown in Table 2.

[0093] In addition, the magnetite-particles powder concerning this invention is extremely excellent in electrification stability compared with the magnetite-particles powder with which making the water soluble-silica salt and the aluminium compound existing simultaneously in a solution, and a silica particle and an alumina particle were obtained in the example 5 of back appearance comparison which has adhered to the particle front face with the gestalt of mixture. Since a silica and an alumina are distributed more over homogeneity and the charge is equalized, it accepts as that to which the coprecipitate of a silica and an alumina has adhered.

[0094] Examples 2-8 and example of comparison 1-5Fe<sub>2</sub>(OH) Magnetite-particles powder was obtained like the example 1 except having changed various the kinds and additions of the kind of concentration and silicate and an addition, the addition equivalent ratio of alkali, reaction temperature, and aluminum compound.

[0095] The main manufacture conditions at this time are shown in Table 1, and many properties of magnetite-particles powder are shown in Table 2.

[0096] In addition, as for the magnetite-particles powder obtained in examples 2-8 and the examples 1-5 of comparison, all were presenting the spherical as a result of electron microscope observation.

[0097] Its oil absorption was large while only silicon has deposited and adhered to the particle front face and the magnetite-particles powder obtained in the example 1 of comparison had the inadequate fluidity, and, moreover, it was that in which electrification stability is inferior as shown in Table 2.

[0098] Since the magnetite-particles powder obtained in the example 2 of comparison had many amounts of aluminum in the silica on the front face of a particle, and the coprecipitate of an alumina, hygroscopicity was as high as 2.0% and its environmental stability was bad.

[0099] Only aluminum has deposited and adhered to the particle front face, and the magnetite-particles powder obtained in the example 3 of comparison had the bad fluidity.

[0100] Since the magnetite-particles powder obtained in the example 4 of comparison had many amounts of Si in the silica on the front face of a particle, and the coprecipitate of an alumina, hygroscopicity was as high as 2.3% and was [ powder ] bad. [ of environmental stability ]

[0101] The sulfuric acid of 3-N was added in the alkaline suspension by which the silica content spherical magnetite obtained like example of comparison 5 example 5 is generated, pH was adjusted to 7, and the whole quantity of the silica which exists in a solution was made to adhere to the particle front face of magnetite particles. Subsequently, the aluminum-sulfate solution of an example 3 and the amount of said was added in this alkaline suspension, maintaining pH 7, and the magnetite from which the silica particle and the alumina particle have adhered to the particle front face in the mixed state was made to generate.

[0102] Many properties of this magnetite-particles powder are shown in Table 2.

[0103] Compared with the magnetite-particles powder concerning this invention, a fluidity is bad and, moreover, electrification stability is inferior as shown in Table 2.

[0104]

[Table 1]

実施例 及び 比較例	球状を呈したマグネタイト粒子粉末の製造					シリカとアルミの共沈物工程	
	Fe(OH) <sub>3</sub> の濃度 (mol/l)	珪酸塩		当量比	反応温度 (℃)	Al化合物	
		種 類	添加量 Si/Fe (mol%)			種類	添加量 (Al/マグネタイト) (wt%)
実施例 1	0.6	ケイ酸ナトリウム	0.9	0.95	90	硫酸アルミニウム	0.10
" 2	0.6	"	0.9	0.95	90	"	0.40
" 3	0.5	ケイ酸ナトリウム	0.6	0.93	85	"	1.20
" 4	0.5	"	0.6	0.93	85	"	0.50
" 5	0.8	ケイ酸ナトリウム	1.5	0.98	95	"	0.30
" 6	0.8	"	1.5	0.98	95	"	0.80
" 7	1.0	"	3.0	0.91	95	アルミン酸ナトリウム	0.70
" 8	1.0	"	3.0	0.91	95	"	0.10
比較例 1	1.0	ケイ酸ナトリウム	2.3	0.95	90	アルミン酸ナトリウム	0
" 2	1.0	"	0.9	0.90	95	"	3.00
" 3	0.7	"	0.2	0.95	90	"	0.40
" 4	0.8	"	4.2	0.96	95	"	0.50
" 5	0.8	"	1.5	0.98	95	"	0.30

[0105]

[Table 2]

実施例 及び 比較例	球状を呈したマグネタイト粒子粉末の特性										
	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	内部の Si量 (wt%)	シリカと744の共沈物		吸油量 (cc/100g)	かさ密度 $\rho_a$ (g/cc)	浮密度 $\rho_t$ (g/cc)	圧度 (%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期 分散性
			Si量 (wt%)	Al量 (wt%)							
実施例 1	0.20	0.31	0.01	0.10	19	0.63	1.40	55	-16.1	0.6	1.24
" 2	0.20	0.31	0.01	0.38	19	0.63	1.40	55	-14.1	0.8	1.20
" 3	0.09	0.20	0.02	1.17	18	0.65	1.32	51	-15.2	0.4	1.16
" 4	0.09	0.20	0.02	0.48	18	0.65	1.32	51	-17.2	0.6	1.18
" 5	0.37	0.44	0.09	0.30	17	0.58	1.30	55	-20.0	0.7	1.28
" 6	0.37	0.44	0.09	0.77	17	0.58	1.30	55	-14.0	0.9	1.29
" 7	0.25	0.84	0.24	0.69	19	0.55	1.23	55	-22.4	0.8	1.25
" 8	0.25	0.84	0.24	0.10	19	0.55	1.23	55	-25.9	0.5	1.24
比較例 1	0.21	0.59	0.25	0	23	0.51	1.20	58	-19.0	2.1	1.15
" 2	0.23	0.28	0.05	2.71	26	0.40	1.04	62	-16.2	1.0	1.25
" 3	0.22	0.07	0	0.36	21	0.39	1.13	65	-10.2	1.2	1.25
" 4	0.07	0.51	0.70	0.42	27	0.48	1.21	60	-24.3	1.7	1.20
" 5	0.37	0.44	0.09	0.27	21	0.52	1.32	61	-18.0	1.4	1.18

[0106] The <fixing processing> examples 9-17, the examples 6-12 of comparison, example of reference 1-11;

[0107] 10kg of magnetite-particles powder and the particle diameter which were obtained in the example 9 example 1 are 0.04 micrometers -- granular --  $\text{TiO}_2$  300g of impalpable powders -- mixing -- this mixture -- SHIMPUSON mix Mahler -- supplying -- 50kg of line loads -- 30 minutes -- processing --  $\text{TiO}_2$  Magnetite-particles powder was made to fix an impalpable powder.

[0108] the obtained particle powder is granular on the particle front face of spherical magnetite particles as a result of scanning-electron-microscope observation --  $\text{TiO}_2$  Adhering, while an impalpable powder sets a suitable interval was observed. Many properties of the obtained particle powder are shown in Table 4.

[0109] Processing powder was obtained like the example 9 except having changed various the kind of an example 10 - 17 processed magnetite-particles powder, a nonmagnetic oxide particle, or nonmagnetic water oxide particle, amounts, and fixing conditions.

[0110] Adhering [ in / the particle front face of spherical magnetite particles / for an interval with a suitable particle ] to each particle powder obtained in the examples 10-17 as a result of scanning-electron-microscope observation was observed. Many properties of the obtained particle powder are shown in Table 4.

[0111] Example of example of comparison 6-12 comparison 6  $\text{TiO}_2$  Processing powder was obtained like the example 9 except having been referred to as 2kg. The obtained powder had the low bond strength, its electrification stability was bad, and its oil absorption was high, and it was that in which initial dispersibility is also inferior. Furthermore, the color which wore the gray taste which is not desirable as a magnetic particle for magnetic toners was shown.

[0112] Example of comparison 7  $\text{ZrO}_2$  Processing powder was obtained like the example 11 except having set the amount to 2g. The obtained powder had bad dispersibility and it was a thing inferior to initial dispersibility.

[0113] Example of comparison 8 alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Processing powder was obtained like the example 12 except having set the size to 0.3 micrometers. The obtained powder had the low bond strength and it was a thing inferior to initial dispersibility.

[0114] Processing powder was obtained like the example 12 except having set the amount of an example of comparison 9 nonmagnetic oxide to 1g. The obtained fine particles had bad initial dispersibility.

[0115] Processing powder was obtained like the example 14 except having set the amount of an example of comparison 10 nonmagnetic oxide to 2g. The obtained fine particles had bad initial dispersibility.

[0116] 15kg of example of comparison 11 processed fine particles was made to suspend in 200l. of alkaline solution, 259g of No. 3 water glass was added, and heating stirring was carried out at pH 8 temperature of 60 degrees C for 1 hour. After processing, it rinsed and dried and dryness powder was obtained. When the obtained powder was observed with the electron microscope, since a particle-like silica did not exist in a particle front face, it was admitted that the silica formed the layer structure. 10kg of these fine particles is used, and it is SiO<sub>2</sub>. Processing powder was obtained like the example 15 except having not thrown in particle powder. The obtained fine particles had large condensation and were the things inferior to initial dispersibility.

[0117] Processing fine particles were obtained like the example 13 except having made the example of comparison 12 kneading device into the Henschel mixer. The bond strength to a processed magnetite-particles front face originated in the weak thing, the obtained fine particles had large condensation, and its oil absorption was high, and they were the things inferior to initial dispersibility further.

[0118] The processing conditions of the processed magnetite-particles powder obtained in examples 9-17 and the examples 6-12 of comparison are shown in Table 3, and many properties are shown in Table 4.

[0119] Without adding a non-magnetic metal oxide particle or nonmagnetic water oxide particle powder using the processed particle powder of one to example of reference 11 examples 1-8, and the examples 1-3 of comparison, it processed by SHIMPUSON mix Mahler and processed particle powder was obtained. The processing conditions and many properties of processed particle powder which were acquired are shown in Table 5.

[0120]

[Table 3]

実施例 及び 比較例	被処理粒子 粉末の種類	非磁性金属酸化物、含水酸化物				混練条件		
		種類	形状	大きさ ( $\mu\text{m}$ )	処理量 (重量部)	機器名 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	線荷重 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	作動時間 ( $\text{min}$ )
実施例 9	実施例 1	$\text{TiO}_2$	粒状	0.04	3	シグナル・ ミックスター	50	30
実施例 10	実施例 1	$\text{TiOOH}_2$	粒状	0.05	1		70	30
実施例 11	実施例 2	$\text{ZrO}_2$	粒状	0.03	0.5		70	30
実施例 12	実施例 3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	5		30	40
実施例 13	実施例 4	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.10 \times 0.02$	2		40	30
実施例 14	実施例 5	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.15 \times 0.03$	8		60	30
実施例 15	実施例 6	$\text{SiO}_2$	粒状	0.02	5		50	30
実施例 16	実施例 7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	4		40	40
実施例 17	実施例 8	$\text{AlOOH}$	粒状	0.03	3		40	50
比較例 6	実施例 1	$\text{TiO}_2$	粒状	0.04	20	シグナル・ ミックスター	50	30
比較例 7	実施例 2	$\text{ZrO}_2$	粒状	0.03	0.02		70	30
比較例 8	実施例 3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.3	5		30	40
比較例 9	実施例 3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	粒状	0.03	0.01		30	40
比較例 10	実施例 5	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.15 \times 0.03$	0.02		60	30
比較例 11	実施例 7	—	—	—	—		40	40
比較例 12	実施例 4	$\alpha\text{-FeOOH}$	針状	$0.10 \times 0.02$	2	ハンシェルミキ	40	30

[0121]

[Table 4]

実施例	マグネタイト粒子粉末の特性															
	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	内部の Si量 (wt%)	表面の Si量 (wt%)	表面の Al量 (wt%)	非磁性金属酸 化物・含水酸 化物量 (wt%)	付着強度	催化値 ( $\text{cmu/g}$ )	残留 磁化値 ( $\text{emu/g}$ )	$\rho_s$ ( $\text{g/cc}$ )	$\rho_v$ ( $\text{g/cc}$ )	圧縮度 (%)	吸油量 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期 分散性
実施例9	0.24	8.0	0.30	0.01	0.10	2.82	85	82.0	3.9	1.03	1.49	31	15	-17.4	0.4	1.85
実施例10	0.24	8.0	0.31	0.01	0.10	0.91	92	83.2	4.0	1.05	1.52	31	17	-16.6	0.6	1.74
実施例11	0.24	8.3	0.31	0.01	0.36	0.53	95	84.5	4.0	1.04	1.50	31	16	-14.6	0.6	1.69
実施例12	0.12	14.5	0.19	0.02	1.11	4.61	70	80.0	8.6	1.08	1.48	27	14	-15.2	0.3	1.56
実施例13	0.10	16.2	0.20	0.02	0.47	1.92	94	81.2	8.7	1.09	1.49	27	16	-17.0	0.5	1.53
実施例14	0.38	5.8	0.39	0.09	0.27	7.08	73	78.7	2.7	1.04	1.51	31	16	-18.5	0.4	2.15
実施例15	0.38	5.4	0.42	0.09	0.73	4.57	81	81.0	2.9	1.03	1.50	31	17	-15.2	0.7	2.23
実施例16	0.26	7.3	0.81	0.23	0.66	3.55	78	81.2	3.6	1.10	1.55	29	16	-11.1	0.6	1.88
実施例17	0.26	7.8	0.82	0.23	0.10	2.72	90	81.6	3.6	1.11	1.57	29	17	-19.0	0.4	1.90
比較例6	0.24	10.4	0.26	0.01	0.08	9.51	35	70.7	3.3	0.85	1.42	40	24	-12.4	3.4	1.33
比較例7	0.24	8.3	0.31	0.01	0.10	—	—	84.5	4.0	1.04	1.50	31	22	-14.6	0.6	1.29
比較例8	0.12	14.5	0.19	0.02	1.11	0.21	5	80.0	8.6	1.08	1.48	27	20	-15.2	2.3	1.25
比較例9	0.09	13.8	0.20	0.02	0.48	8.01	95	83.0	8.8	1.04	1.51	31	18	-16.0	0.7	1.24
比較例10	0.37	5.0	0.42	0.09	0.20	0.02	97	84.6	3.0	1.02	1.49	32	18	-19.0	0.5	1.37
比較例11	0.38	8.4	0.43	0.03	0.76	0.52	90	84.1	3.7	0.75	1.56	48	23	-18.1	1.2	1.12
比較例12	0.10	16.6	0.20	0.02	0.47	0.09	3	81.3	8.8	0.53	1.12	53	27	-16.8	3.5	1.08

[0122]

[Table 5]

	被処理 粒子の 種類	混 練 条 件			吸油量  (cc/100g)	かさ密度 $\rho_a$  (g/cc)	タフ密度 $\rho_t$  (g/cc)	圧縮度  (%)	帯電量  ( $\mu\text{C/g}$ )	帯電 安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )	初期 分散性
		機器名	繰荷重  (kg/cm)	作動時間  (分)							
参考例 1	実施例 1	シンガソニッ クスマー 松本精造	50	30	16	1.02	1.49	32	-16.0	0.4	1.31
" 2	" 2		70	30	17	1.02	1.54	34	-14.0	0.7	1.28
" 3	" 3		30	40	15	1.09	1.52	28	-15.1	0.3	1.25
" 4	" 4		40	30	16	1.08	1.58	32	-17.0	0.5	1.24
" 5	" 5		60	30	17	0.98	1.45	32	-19.9	0.4	1.37
" 6	" 6		50	30	18	0.98	1.48	34	-13.8	0.7	1.34
" 7	" 7		40	40	17	1.12	1.58	29	-22.0	0.7	1.30
" 8	" 8		40	50	18	1.12	1.58	30	-25.0	0.4	1.33
" 9	比較例 1		40	30	22	0.90	1.48	39	-19.2	1.7	1.14
" 10	" 2		60	30	24	0.85	1.42	40	-15.8	1.1	1.20
" 11	" 3		50	30	20	0.80	1.44	44	-10.1	1.1	1.18

[0123]

[Effect of the Invention] the magnetic-particle powder for magnetic toners concerning this invention -- the above -- while a fluidity is more high as shown in the example, oil absorption is small, and since it has the initial dispersibility which is excellent in electrification stability and was moreover excellent, it is suitable as magnetic-particle powder for magnetic toners

[Translation done.]